RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 6 ottobre 1907.

Parassitologia. — *Inaspettata scoperta di una fillossera sulle radici della quercia.* (Dal R. Osservatorio antifillosserico di Fauglia). Nota del Socio B. Grassi e della Dr. Anna Foà [1], presentata il 27 settembre 1907.

Il dott. Raffaello Montefiori nel fare l'esplorazione di un vigneto in Larciano (Prov. di Firenze), avendo trovato le radici delle viti intrecciate, o vicine a radici di querce, che sorgono in un piccolo appezzamento confinante col vigneto, con sua somma sorpresa notava che mentre le radici di viti erano immuni da fillossera e normali, quelle di quercia portavano parassiti molto simili alla fillossera della vite e presentavano corrispondenti lesioni caratteristiche (tuberosità). Questo fatto singolare veniva segnalato al Delegato dott. Agostinelli, che lo confermava. Campioni opportunamente conservati venivano mostrati al prof. Danesi, il quale stabiliva trattarsi di una fillossera differente da quella delle viti e comprendendo la grande importanza della scoperta la segnalava a noi perchè ne facessimo lo studio zoologico, riservandosi per proprio conto di farne estese indagini dal punto di vista agricolo.

[1] Nella Nota a pag. 305 dei Rendiconti pubblicati il 1° settembre 1907, per errore da me indipendente si legge: Nota del Socio B. Grassi, invece di Nota preliminare del Socio B. Grassi e della Dr. Anna Foà. Tengo a fare questa rettifica perchè la Nota è stata redatta anche dalla Dr. Anna Foà, alla quale come risulta dal testo, si deve gran parte del lavoro. B. Grassi.

Uno di noi si è perciò, nel corrente mese di settembre, recato sul luogo una volta da solo e una volta insieme al prof. Danesi. Crediamo sia importante dare una notizia preliminare dei fatti osservati e delle prime ricerche microscopiche da noi intraprese. S'intende che queste notizie sommarie verranno completate da un lavoro esteso accompagnato da figure.

Con nostra somma maraviglia siamo veramente davanti a una fillossera radicicola, come quella della vite, la quale si trova in grande quantità sulle radici di due querce di media età (*Quercus sessiliflora*), che presentano deperimenti simili a quelle delle viti fillosserate, specialmente nei rami più alti. La fillossera manca, per quanto abbiamo finora constatato, sulle radici di querce vicine non deperite. Già con una lente si vede che le forme più grosse presentano al dorso delle sporgenze, ossia tubercoli più sviluppati che nella fillossera della vite. I colori delle forme attere come in questa, sono vari, predomina però non di raro il verdognolo.

Finora conosciamo soltanto le uova delle madri attere, le neonate da queste uova e le larve successive fino alle madri attere e alle ninfe, nonchè le alate. Le ninfe in questa stagione non sono rare. Le foglie delle querce, nell'appezzamento in discorso, non ospitano fillossere, ma presentano le macchie caratteristiche dimostranti con sicurezza che vi esistettero poco tempo fa. Se però queste fillossere appartenessero al ciclo della fillossera della radice della quercia, o ad altra specie già nota, non siamo in grado di stabilire.

Le uova sono molto simili per forma e colore a quelle della fillossera della vite; sono però di due grandezze, le une quasi il doppio delle altre; si trovano in gruppetti di 4-5; nei singoli gruppetti talora predominano le grandi, talora le piccole.

In complesso gli individui che finora conosciamo a primo aspetto rassomigliano più di tutto alla fillossera del cerro (*Ph. corticalis*).

Vi sono però differenze ben spiccate, che consistono, per quanto finora abbiamo osservato:

1°. nella differente forma e grandezza dei tubercoli delle forme attere e della ninfa (anche nella fillossera della radice della quercia spinulosi, ma più brevi e meno acuminati che nella *Ph. corticalis*). (Nelle neonate mancano i tubercoli).

2°. nella differente lunghezza del rostro (nella fillossera della radice della quercia lunghissimo anche nelle attere adulte).

3°. nella differente lunghezza del terzo articolo delle antenne dell'alata (molto più lungo in quella della radice della quercia che nella *Ph. corticalis*; si può dire che questo terzo articolo per la lunghezza s'avvicina a quello della fillossera della vite, mentre è notevolmente più lungo che nelle altre tre specie di fillossere alate delle querce a noi note).

4°. nella differente grandezza e forma delle fossette olfattorie dell'alata (nelle specie delle radici della quercia, sono entrambe tondeggianti e molto

piccole, poco meno della metà di quella della vite, mentre in tutte le altre fillossere alate delle querce la fossetta distale è ovale più o meno allungata, e lunga circa da quattro a sei volte quella della radice della quercia, di cui ci occupiamo).

5°. nella mancanza, per quanto finora abbiamo rilevato, di tubercoli alla fronte della fillossera alata delle radici della quercia, mentre esistono al pronoto press'a poco come in quella del cerro.

La ninfa della fillossera delle radici della quercia raggiunge una lunghezza maggiore della ninfa della fillossera della vite. La fossetta olfattoria più piccola è caratteristica delle neonate delle radici delle querce, che le fa distinguere subito dalle neonate delle radici della vite. In complesso negli stadî successivi il terzo articolo dell'antenna è più lungo e la fossetta olfattoria più piccola che nella fillossera delle viti.

È notevole che queste fillossere sulle radici delle querce non si trovano mai ammucchiate come quelle della vite; ciò potrebbe dipendere da una prolificità minore.

Si tratta evidentemente di una specie nuova che denomineremo *Ph. Danesii*, dedicandola al prof. Danesi per ricordare anche le di lui alte benemerenze nella lotta contro la fillossera.

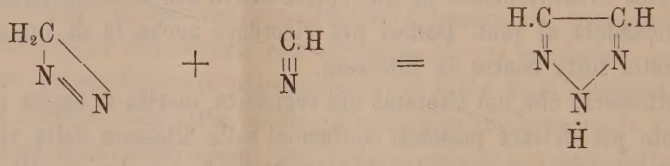
La fillossera, che noi abbiamo qui segnalata, merita di essere conosciuta non soltanto per evitare possibili confusioni colla fillossera della vite, errore in cui persone meno perspicaci dei dott. Montefiori e Agostinelli sarebbero forse caduti, ma anche, e più ancora, per la sua importanza dal lato agricolo. Infatti due sono le possibilità che ci si affacciano quando ci domandiamo l'origine di questa nuova fillossera. Potrebbe darsi che essa esistesse già nel nostro paese da molti anni e che fin qui fosse sfuggita per la sua rarità, ma sarebbe anche possibile che fosse stata introdotta di recente in Europa. Nel primo caso bisognerebbe ammettere che essa fosse tenuta in freno da speciali parassiti, i quali opportunamente propagati potrebbero forse limitare anche i danni della fillossera della vite. Nel secondo caso noi saremmo davanti a un nuovo flagello minacciante alle querce la stessa sorte che la fillossera della vite ha fatto subire alle viti europee.

Occorrono nuove ricerche che il Ministero di Agricoltura, nella sua solerzia, non mancherà di favorire.

Chimica. — *Azione dei diazo-idrocarburi grassi sul cianogeno e suoi derivati.* IV. *Acido prussico* (1). (Esperienze). Nota del Corrispondente A. Peratoner e del dott. F. Carlo Palazzo.

Come è stato rilevato precedentemente (2), l'azione del diazo-metano sull'acido prussico fu già provata da v. Pechmann e da lui riferita in questi termini « Cyanwasserstoff liefert Acetonitril, $HCN + CH_2N_2 = CH_3 . CN + N_2$, was für die Nitrilformel der freien Blausäure spricht » (3).

Secondo tale risultato, cioè, in armonia con la formula nitrilica dell'acido libero, ci sembrò ovvio supporre che l'aceto-nitrile non dovesse costituire l'unico prodotto di questa reazione, giacchè una volta data per l'acido in parola la struttura cianica normale, dovrebbe altresì prendere origine l'osotriazolo di v. Pechmann secondo lo schema generale già discusso:



È facile arguire che la presenza di un atomo d'idrogeno suscettibile di eterificazione non può costituire, per sè stessa, una condizione sfavorevole per questa sintesi; infatti se tale atomo è in realtà attaccato al carbonio, ciò che è postulato essenziale della reazione di sintesi, si prevede per l'eterificazione di esso una velocità tanto esigua da non doversi ritenere compromessa per questo solo fatto la condensazione del diazo-corpo con dell'acido ancora inalterato. Precedentemente uno di noi ha di proposito insistito sul significante sviluppo di energia che accompagna e caratterizza le nuove sintesi di derivati osotriazolici, epperò riteniamo che la supposizione ora fatta non possa sembrare ingiustificata.

Quanto all'aver poi ritenuto che l'acido prussico dovesse eterificarsi col diazo-metano soltanto con velocità estremamente piccola, aggiungiamo che ciò non è rimasto per noi soltanto una previsione teorica: l'esperienza ci dimostrò che così è di fatto; e così, per esempio, alla temperatura di pochi gradi sotto zero, l'eterificazione può ritenersi praticamente nulla. Presupponendosi allora per l'acido libero la struttura cianica normale, e tenendosi

(1) Troviamo opportuno per il momento di usare questa denominazione che non anticipa nulla sopra la struttura della sostanza.

(2) Nota I.

(3) Berichte, *28*, 857 (1895).

conto d'altronde che le reazioni sintetiche del cianogeno e dei suoi composti alogenati avvengono ancora vivacemente a temperature notevolmente inferiori a 0°, non era da attendersi un risultato negativo per la sintesi dell'osotriazolo.

Nondimeno i più svariati tentativi da noi fatti in questo senso furono sempre infruttuosi. Comunque avessimo modificato le condizioni della reazione, realizzando quelle che le esperienze con gli altri composti cianici e con lo stesso acido prussico ci suggerivano via via come le più favorevoli, in nessun caso ottenemmo un prodotto di condensazione. Noi abbiamo acquistato perciò la convinzione che il nostro insuccesso sia dovuto unicamente al fatto che l'acido prussico possiede una struttura diversa da quella normale presupposta, cioè la struttura iso-cianidrica C = N.H, ma non possiamo entrare in tale discussione senza fare alcune

Premesse.

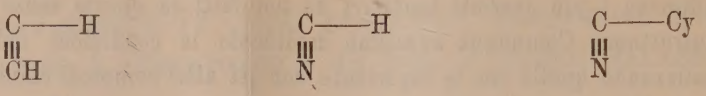
Ciò che colpì innanzi tutto la nostra attenzione fu senza dubbio la straordinaria lentezza con cui l'acido prussico viene eterificato dal diazometano. Così in una prima esperienza, in cui si fece arrivare l'acido gassoso puro in una soluzione eterea di diazo-metano mantenuta a — 5°, non ci fu dato di osservare il benchè minimo sviluppo di azoto, malgrado la soluzione del diazo-composto fosse notevolmente concentrata (circa il 2 %). Svaporando anzi, da un tubo a condensazione con rubinetti, il nostro acido liquido, piuttosto rapidamente, in modo da accumulare in breve tempo nella soluzione un eccesso d'acido, potemmo osservare nel liquido etereo delle strie più dense, provenienti dalla condensazione quasi totale dell'acido prussico, che si muovevano ondeggianti in seno al liquido giallo senza che questo subisse una decolorazione apprezzabile.

Uno sviluppo regolare, benchè sempre assai lento, di bollicine gassose s'iniziò solo quando raggiunta, nel modo ora indicato, una notevole concentrazione di acido prussico, si fece salire gradatamente la temperatura del liquido a pochi gradi sopra zero (0—5°).

Conviene notare però a questo proposito che in tale circostanza noi vedemmo, almeno dapprincipio, una condizione piuttosto favorevole al nostro intento. Com'è stato rilevato precedentemente, riuscì a v. Pechmann di ottenere il pirazolo condensando il diazo-metano con l'acetilene [1]; solo fu necessario tenere a contatto le due sostanze per un tempo abbastanza lungo (24 ore): esperienze precedenti dello stesso autore avevano avuto esito negativo [2] soltanto a causa di un contatto non sufficientemente prolungato.

(1) Berichte, *31*, 2950 (1898).
(2) Berichte, *28*, 860 (1895).

Ora se anche per condensare l'acido cianidrico si fosse richiesto un tempo altrettanto lungo, ciò che a dir vero non farebbe prevedere la sua posizione naturale fra l'acetilene discretamente attivo ed il cianogeno estremamente vivace,



la possibilità di ridurre a bassa temperatura ad un minimo, durante questo tempo, la reazione di eterificazione, eliminava senz'altro il pericolo che l'acido potesse venir sottratto alla reazione sintetica, di addizione, trasformandosi anticipatamente in aceto-nitrile.

Nella estrema lentezza di eterificazione sopra citata si ha una buona riprova dell'asserzione di Nef, che cioè l'acido prussico sia (in confronto con i suoi sali e con le carbilammine) « un corpo assai pigro » (1) non di meno non potemmo non restare sorpresi di trovare a tal riguardo in v. Pechmann soltanto le laconiche parole sopra riferite, mentre la reazione in discorso, appunto per la sua estrema lentezza, si discosta notevolmente da tutte le reazioni del diazo-metano con gli acidi anche deboli, e costituirebbe d'altronde un caso tutt'altro che frequente di alchilazione d'idrogeno metinico.

Ad ogni modo avendo lasciato lungo tempo in contatto le due sostanze, in soluzione eterea, prese solo in quantità equi-molecolari, potemmo osservare che il diazo-composto rimaneva affatto indifferente, mentre l'acido andava man mano polimerizzandosi. Infatti nel liquido da cui non si svolgono menomamente bollicine d'azoto si manifesta un colorito giallo-bruno, caratteristico dell'acido prussico in via di polimerizzazione, mentre la presenza dell'eccesso di diazo-metano si può accertare con varî reattivi (jodio, acido acetico, acido piromeconico etc.). Ad evitar ciò fummo indotti a ritornare alle condizioni primitive, ad introdurre cioè in reazione un forte eccesso di acido prussico, bənchè in tal modo si verificasse in parte l'eterificazione dell'acido (anche operandosi a temperatura relativamente bassa, 0—5°).

È chiaro però che dopo il risultato negativo avuto nell'esperienza precedente con le quantità calcolate di sostanze, la nostra attenzione era ormai rivolta in modo precipuo, se non esclusivo, a ciò che prendeva origine dall'eterificazione. Giacchè, se dall'esperienza più volte citata di v. Pechmann risulta, è vero, la formazione di aceto-nitrile quale unico prodotto (2) di eterificazione, *il comportamento dell'acido prussico col diazo-metano mostra d'altronde una notevole divergenza dal quadro caratteristico delle rea-*

(1) Annalen der Chemie, *287*, 327-8 (1895).

(2) v. Pechmann non asserisce ciò esplicitamente, tuttavia non avrebbe potuto concludere per la formula cianica normale se non avesse ottenuto l'aceto-nitrile quale *unico* prodotto di eterificazione.

zioni sintetiche con i composti normali del cianogeno, tanto da indurre a una veduta essenzialmente diversa circa la struttura dell'acido libero. Ovvio era allora assodare se l'etere formato nelle condizioni descritte fosse veramente l'aceto-nitrile, dappoichè nel dubbio fra due formule di strutture diverse $H-C\equiv N$ e $C=N.H$ in nessun'altra reazione si potrebbe infatti cercare un criterio più acconcio per decidere. E la ragione di ciò è stata discussa da uno di noi, in linea generale, a proposito di alcune esperienze sulla struttura dell'acido cianico libero (1).

Aggiungiamo che avendo seguito sempre con particolare interesse le vedute manifestate fino al giorno d'oggi dai varî autori sulla struttura dell'acido prussico libero, noi avremmo inclinato per la formula iso-cianidrica di Nef, $C=N.H$, se non avessimo visto nell'esperienza cennata di v. Pechmann un serio argomento, forse l'unico argomento decisivo, per la formula nitrilica.

Una volta scossa però tale convinzione del fatto che in nessun modo si riesce a conseguire la sintesi dell'osotriazolo, non era privo d'interesse approfondire l'esame di questa reazione la quale sembra sia stata studiata dal citato autore solo superficialmente. Difatti, abbenchè per le considerazioni da noi svolte, la mancata sintesi faccia senz'altro prevedere l'eterificazione dell'acido non già in aceto-nitrile, come avrebbe trovato v. Pechmann, ma soltanto in metil-carbilammina, non fu senza grande sorpresa, data l'autorità dello scienziato, che constatammo l'isonitrile nel nostro prodotto d'eterificazione. Tanto meno sarà possibile al lettore rendersi conto dell'esperienza di v. Pechmann, quando diremo che nel prodotto della reazione fra acido prussico e diazo-metano è contenuto pure l'aceto-nitrile, tuttavia l'isolamento di questa sostanza, anche in istato mediocre di purezza, è un tal compito che richiama esso stesso l'attenzione dello sperimentatore sulla carbilammina: si è obbligati infatti ad un frazionamento così rigoroso del prodotto grezzo che la presenza dell'isonitrile non può in alcun modo restare inosservata. Ci basterebbe solo citare, astraendo pel momento anche dal punto di ebollizione e dal comportamento chimico delle singole frazioni isolate dal prodotto grezzo, la spiacevole azione fisiologica a cui andò incontro durante le nostre esperienze quasi tutto il personale del laboratorio (2).

Nè mancammo di variare in più modi le condizioni d'esperienza con l'intento di realizzare *per tentativi* quelle in cui v. Pechmann avrebbe ottenuto soltanto l'aceto-nitrile, ma dovemmo convincerci che *la carbilammina è un prodotto costante, e, dal punto di vista quantitativo, un prodotto non secondario della reazione.*

(1) Palazzo e Carapelle, Gazz. chim. ital., *37*, I, 184 (1907).

(2) È noto infatti, già da Gautier, che bastano piccolissime quantità di carbilammina — quelle che vengono naturalmente inalate nel loro maneggio — a produrre sul nostro organismo fastidiosi sintomi di disgusto e di malessere. Vi sarebbe inoltre, a quanto pare, una idiosincrasia per individui diversi.

Descrizione delle esperienze.

Le nostre esperienze di eterificazione possono classificarsi in tre differenti tipi: 1° reazione fra le sostanze allo stato di gas; 2° reazione in soluzione eterea; 3° reazione fra il diazo-metano gassoso e l'acido cianidrico liquido, anidro.

1° Alla prima di queste diverse condizioni sperimentali fummo indotti dall'odore di carbilammina avvertito in quelle esperienze che, praticate a temperatura molto bassa (—5° —0°), avrebbero dovuto, secondo il nostro primitivo disegno, condurci senz'altro all'oso-triazolo. In tali esperienze in cui, come si disse, si faceva arrivare da un tubo di condensazione a 2 rubinetti una regolare corrente di gas cianidrico secco in una soluzione eterea concentrata di diazo-metano, non fu mai osservabile quello sviluppo di bollicine gassose che è caratteristico delle eterificazioni col diazo-metano. Purtuttavia, all'estremità del tubo a cloruro di calcio, col quale si protegge la soluzione del reattivo dall'umidità atmosferica, si percepiva in modo non dubbio l'odore ributtante della carbilammina. Evidentemente questa prendeva origine dalla reazione fra le sostanze allo stato di gas; difatti nella boccia di Drechsel con la soluzione eterea di diazo-metano, era sparita ormai al disopra del liquido quell'atmosfera di vapori gialli che sempre si solléva dalle soluzioni eteree molto concentrate di diazo-metano, e che anche in tal caso si era osservata nettamente prima che si lasciasse adito al gas cianidrico.

Ci fu facile del resto procurarcene una riconferma riproducendo l'esperienza in una forma ancora più semplice. Una bevuta contenente una soluzione eterea molto concentrata di diazo-metano, si vuotava rapidamente del liquido in modo che vi rimanesse solo un'atmosfera gialla costituita in massima parte da vapori di diazo-metano, indi s'introduceva qualche *frazione di goccia* di acido prussico anidro e si tappava per qualche istante; il color giallo del gas spariva completamente, mentre era nettamente percettibile, anche appressandosi al naso soltanto il turacciolo, l'odore ributtante della metil-carbilammina.

Lo stesso odore si avverte poi nel modo più evidente allorchè l'*eterificazione dell'acido prussico* col diazo-metano si esegue nel modo consueto, cioè in *soluzione eterea*, ed anzi nella distillazione del solvente, e più ancora in quella del prodotto grezzo, tale odore è così penetrante da rendere il lavoro molto penoso. Ciònondimeno fu necessario insistere in un rigoroso frazionamento, non tanto per ottenere la carbilamnina pura, quanto per assodare se nel prodotto di eterificazione fosse contenuto altresì l'acetonitrile.

Per poter sottoporre al frazionamento una quantità non troppo piccola di prodotto grezzo noi impiegammo 300 cmc. circa di soluzione eterea di

diazo-metano al 2 %. La reazione si eseguì in due riprese: dapprima si aggiunse alla soluzione del diazo-idrocarburo la quantità equivalente di acido prussico (1) e si lasciò in contatto per 24 ore alla temperatura ambiente di di 15-20°; trascorso questo tempo senza che il liquido si fosse menomamente decolorato, si aggiunsero ad esso parecchi grammi (circa dieci) di acido prussico, fino a indurre un regolare sviluppo di gas, e si lasciò in riposo ancora un giorno; infine il liquido, che aveva assunto dopo questo tempo un colorito giallo-bruno, si sottopose alla distillazione frazionata. In tal modo si ottennero dapprima numerose porzioni a punto di ebollizione diverso, compreso fra 45 e 79°; da queste, ripetendosi ancora varie volte il frazionamento sistematico, riuscimmo ad isolare infine una porzione 59-62° che ridistillata passò interamente fra 59 e 60°, ed una seconda che, raccolta fra 75° e 78°, passò, ridistillata, a 78-79°. Le altre frazioni si erano accumulate man mano in un liquido bollente fra 65 e 75°, da cui non ci fu possibile isolare altre porzioni, giacchè per l'alterazione graduale del suo punto di ebollizione, il volume di liquido era ormai relativamente esiguo per prestarsi al frazionamento. Al disopra di 79° non ci fu dato d'isolare una sola goccia di liquido giacchè tutto quanto il prodotto era già distillato; resta perciò completamente esclusa sin da ora la presenza dell'oso-triazolo, il quale, nella distillazione del prodotto a bagno maria, avrebbe dovuto rimaner liquido (p. f. 22,5°; p. eb. 203,6° a 715 mm.) nel palloncino. Questo invece, a distillazione completa, su bagno-maria, non conteneva più che un leggero deposito bruno, amorfo, infusibile, evidentemente di sostanza azulmica.

Quanto al rapporto in peso fra le due porzioni 59-60° e 78-79° è degno di nota che esse all'incirca si equivalgono, talchè si sarebbe indotti sulle prime a supporre che l'acido prussico nell'eterificazione col diazo-metano fornisca quantità uguali di metil-carbilammina e di aceto-nitrile. Tuttavia, mentre per la prima porzione la natura di metil-carbilammina risulta in modo certo dal suo punto preciso di ebollizione, riguardo alla seconda non si può *a priori* ritenere che sia costituita da aceto-nitrile. Infatti il suo punto d'ebollizione non è ancora quello dell'aceto-nitrile (80,6°) e coincide invece col punto di ebollizione di una sostanza, l'alcool etilico, la cui presenza è costante nelle soluzioni eteree di diazo-metano (2). Ora si comprenderà subito che in un frazionamento tanto rigoroso, quanto quello da noi applicato al liquido di reazione, l'alcool si lascia benissimo separare dall'etere e può costituire perciò una frazione bollente a 78°-79°.

(1) L'acido prussico da noi adoperato per questa esperienza era stato ottenuto e disseccato secondo le indicazioni di Nef (Ann. d. Ch., *287*, 326-7) e nella distillazione sopra anidride fosforica passava completamente a 25° (colonna completamente immersa nel vapore).

(2) Esso proviene dalla saponificazione dell'etil-carbonato potassico formato al primo reagire della potassa sul nitroso-metil-carbammato di etile.

Per la stessa ragione anche la porzione di mezzo, bollente fra 65° e 75°, avrebbe potuto risultare unicamente di carbilammina e di alcool. Abbiamo dovuto sottoporre dunque le porzioni 65-75° e 78-79° ad un trattamento speciale diretto ad assodare la presenza dell'aceto-nitrile e dell'alcool etilico.

Innanzi tutto, 5 o 6 goccie della frazione 78-79° furono distillate sopra acido solforico diluito e bicromato potassico, raccogliendosi le prime porzioni in poca acqua fredda; il liquido del collettore trattato allora secondo Rimini [1], con nitroprussiato sodico diluito e piperidina, diede la colorazione azzurra caratteristica per la presenza di aldeide etilica. Dopo questo saggio — confortato altresì dall'abbondante precipitato di jodoformio ottenuto dallo stesso liquido nella ricerca dell'alcool secondo Lieben — abbiamo voluto ancora esaminare se il liquido non fosse per avventura costituito da puro alcool, epperò trattammo alcuni decigrammi di sostanza con acido jodidrico secondo Zeisel; da questa determinazione risultò che il nostro liquido bollente a 78-79° conteneva solo il 38 % di alcool etilico, destinammo quindi la rimanente porzione di liquido 78-79° (mezzo grammo circa) alla ricerca dell'aceto-nitrile. A tal uopo essa venne riscaldata per 2 ore a 150° in tubo chiuso con acido solforico al 50 %; per accertare la presenza dell'acido acetico distillammo allora per una metà circa del suo volume il liquido solforico e dal distillato, di reazione acida spiccata, preparammo poi il sale potassico, evaporandolo su bagno-maria dopo averlo neutralizzato (da una buretta) con una soluzione alcalina concentrata ($KOH\ \frac{N}{5}$). Il residuo di svaporamento diede tutte le reazioni degli acetati (reazione cromatica col cloruro ferrico, reazione del cacodile, reazione dell'etere acetico, sale di argento caratteristico) per cui nella porzione 78-79° era difatti contenuto pure l'aceto-nitrile.

Alla stessa conclusione non possiamo venire invece per ciò che riguarda la porzione di mezzo dal p. eb. 65-75°; infatti questa porzione sottoposta al trattamento sotto indicato non mostrò di contenere il nitrile, mentre potemmo rintracciarvi quantità non indifferenti di carbilammina e di alcool.

Per questa ricerca, alla porzione 65-75° (circa due grammi) posta in un piccolissimo palloncino a distillazione frazionata, aggiungemmo in parecchie riprese un forte eccesso di acido ossalico (anidro) con l'intento di ricavarne così, affatto scevro da carbilammina, il nitrile eventualmente contenutovi. Infatti è noto che l'acido ossalico reagisce anche a freddo sulle carbilammine, idratandole a sue spese in formammidi sostituite [2]

$$R.N=C+\begin{matrix}H.O.OC\\ |\\ HO—OC\end{matrix} = \left(R.N=C\begin{matrix}H\\ \diagdown\\ \diagup\\ OH\end{matrix}\right) R.NH-C\begin{matrix}H\\ \diagdown\\ \diagup\\ O\end{matrix} + \begin{matrix}CO_2\\ \\ CO\end{matrix}$$

[1] Annali di Farmacoterapia e Chimica, 1898, 249-51.

[2] H. Guillemard, Boll. Soc. chim., *37*, I, 198 (1907).

mentre lascia i nitrili del tutto inalterati. Epperò, cessata l'effervescenza che in questa reazione è caratteristica per la presenza di carbilammina (1) noi riscaldammo il contenuto del palloncino a bagno-maria bollente, ma in queste condizioni non ci fu dato di raccogliere una goccia sola di liquido.

Questo risultato è subito chiarito quando si consideri il prodotto bollente a 65-75° come un miscuglio (probabilmente a parti uguali) di carbilammina e di alcool etilico; infatti l'isonitrile viene trasformato dall'acido ossalico in metil-formammide col p. eb. molto superiore a 100°, ed anche l'alcool rimane fissato dall'acido ossalico, trasformato cioè in ossalato etilico con p. eb. molto elevato. Non tralasciammo del resto di ricercare l'ossietile nel contenuto del palloncino, ed anzi, avendo eseguito la ricerca saponificandone una parte con potassa ed un'altra con acido jodidrico, potemmo in entrambi i casi rintracciarlo in quantità veramente notevole.

Avendo riguardo ora al fatto già menzionato che la porzione 78-79° contiene il 38 % di alcool e dato il suo odore non è per altro interamente scevra di carbilammina, mentre la porzione più rilevante 65-75°, esente di nitrile, contiene ancora una percentuale notevole di carbilammina, non può non apparire sempre più enigmatica l'esperienza di v. Pechmann nella quale si sarebbe ottenuto soltanto aceto-nitrile. Infatti si potrà dal sin qui detto facilmente rilevare:

1° che l'aceto-nitrile rappresenta solo un prodotto secondario della reazione; 2° che esso è inevitabilmente accompagnato da carbilammina e da alcool; 3° che l'isolamento del miscuglio a p. eb. 78-79° e contenente tutto il nitrile formatosi, è subordinato ad un frazionamento dei più rigorosi, talchè, anche mirandosi unicamente a ricavare il nitrile dalle porzioni bollenti a più bassa temperatura, l'elaborazione di queste non può lasciare inosservata la simultanea presenza di metil-carbilammina.

Ad onta di ciò abbiamo ancora variato le condizioni di esperienza coll'intento di realizzarne *per tentativi* qualcuna eventualmente favorevole alla formazione di puro aceto-nitrile, convinti però che tali condizioni non sarebbero state ad ogni modo identiche a quelle tenute da v. Pechmann. Infatti, dalla semplicità con cui questo autore riferisce la sua esperienza non è affatto da arguire che le condizioni di essa siano state diverse dalle solite reazioni d'eterificazione col diazo-metano. Epperò se anche potranno esistere delle condizioni nelle quali dall'eterificazione dell'acido prussico con diazo-metano si ricavi unicamente aceto-nitrile, esse sono certamente da ricercarsi fuori dei modi consueti di operare. Ora precedentemente abbiamo detto che anche nella reazione fra le due sostanze allo stato di gas un prodotto im-

(1) Noi potemmo altresì verificare che il gas svolto in tale reazione risultava da ossido di carbonio e da anidride carbonica, facendogli attraversare, successivamente, due soluzioni, una di acqua di barite, l'altra di cloruro ramoso, contenute in tubicini molto piccoli.

mediato e costante è la metil-carbilammina. Non ci restava quindi, nell'intento cennato, che sperimentare *l'azione del diazo-metano gassoso sul puro acido prussico liquido*.

Avuto riguardo all'influenza che hanno talora i solventi sui fenomeni di desmotropia, la nuova condizione sperimentale da noi immaginata doveva più che altro sembrare adatta alla genesi di un solo prodotto di eterificazione. Infatti l'acido prussico, adoperato in ragguardevole eccesso, avrebbe potuto servire, del pari che l'etere, a mitigare la reazione, fungendo quasi da solvente della parte attiva, senza offrire d'altronde il pericolo di una trasposizione di legami che è temibile in certi casi dai solventi ordinari. Oltre a ciò esso sarebbe stato anche per il prodotto di reazione un solvente assai comodo, potendosi alla fine eliminare facilmente a bassa temperatura. Finalmente anche la sintesi dell'osotriazolo avrebbe potuto essere singolarmente agevolata dal nuovo modo di operare.

La disposizione dà noi adottata per la ricerca in parola fu la seguente: il diazo-metano gassoso [1]) veniva svolto da 3 cmc. di nitroso-metil-uretano alla volta ed attraversava anzitutto un lungo refrigerante ascendente destinato a condensare i vapori di alcool e di nitroso-uretano, poscia un tubo a cloruro di calcio, anch'esso destinato ad impedire il passaggio dell'alcool; infine entrava in un collettore con l'acido prussico da un tubo di efflusso che sfiorava appena la superficie del liquido. Il collettore era connesso altresì con un corto refrigerante ascendente, sormontato da un tubo a cloruro dî calcio, e durante il passaggio del gas veniva mantenuto a bassa temperatura (—10° a —5°).

In tal modo facemmo arrivare sull'acido prussico *anidro* (40 cmc.) il diazo-idrocarburo svolto in 6 operazioni distinte, da 18 cmc. di nitroso-metil-uretano ed osservammo, già sul principio dell'operazione, che la superficie dell'acido mostrava qua e là dei piccoli grumi brunastri di sostanza azulmica; il liquido stesso si colorava man mano in giallo sempre più intenso ed alla fine in brunastro. Mentre nell'eterificazione dell'acido prussico sciolto in etere la formazione di sostanze azulmiche ha luogo in proporzioni ben piccole, nel caso ora descritto essa avviene invece in misura rilevantissima, abbenchè la reazione fra le due sostanze, alla bassa temperatura sopra indicata,

[1]) Il diazo-metano gassoso fu preparato per la prima volta da v. Pechmann (Berichte, *28*, 857) il quale potè anche condensarlo (mediante neve e cloruro di calcio) in goccioline di color giallo-scuro, bollenti verso 0°. In luogo di etere assoluto l'autore fece uso di glicerina anidra e ne scacciò il gas con una corrente d'idrogeno. Noi seguimmo tale indicazione, utilizzando per spostare il gas ora dell'idrogeno (secco) tolto da un apparecchio di Kipp, ora dall'aria (secca e priva di CO_2) aspirata dall'ambiente con una pompa. Nell'un caso e nell'altro avemmo tuttavia da deplorare sinistri incidenti: infatti, sopra dieci preparazioni in cui si partiva soltanto da 3 o 4 cmc. di nitroso-uretano alla volta, quattro, per motivi che ci restano ancora ignoti, diedero luogo a formidabili esplosioni da cui fu puro caso se uscimmo illesi.

non dimostri, per il lievissimo sviluppo di azoto, di essere energica ma anzi relativamente blanda. È probabile che la durata dell'esperienza (1) e la presenza inevitabile di altre sostanze abbiano avuto pure un'influenza sulla polimerizzazione dell'acido; ad ogni modo è certo che se questa non si compie esclusivamente a spese dell'acido prussico ma riguarda altresì il prodotto di reazione col diazo-metano, tale prodotto non può concorrervi che in misura piuttosto lieve, ottenendosene infatti una discreta quantità dopo completa eliminazione del solvente.

Ma ciò che importa sopratutto di notare si è che anche nella condizione sperimentale testè descritta, che parrebbe singolarmente propizia alla formazione di un solo etere, e forse anche favorevole alla sintesi dell'osotriazolo, *non si forma traccia di composto triazolico, mentre prendono origine*, come nel caso dell'eterificazione in soluzione eterea, *tanto la carbilammina quanto il nitrile.*

Anche l'esclusione di alcool etilico nel prodotto di reazione non è, come noi credevamo, del tutto raggiunta, ed anzi ciò accrebbe, come nelle esperienze precedenti, la difficoltà che già offre per conto proprio il frazionamento di un miscuglio di metil-carbilammina e di aceto-nitrile. Avendo eliminato infatti dal liquido di reazione (previamente filtrato) l'eccesso di acido prussico, e sottoposto alla distillazione il residuo così ottenuto (brunastro per sostanze azulmiche) non ci fu dato d'isolare — anche a causa della scarsa quantità di prodotto — che porzioni bollenti solo entro limiti piuttosto estesi, 55-62°, 62-70°, 70-79°.

Ad ogni modo potemmo identificare nelle prime due porzioni di distillazione l'isonitrile mediante l'acido ossalico anidro e nella terza porzione tanto l'alcool etilico quanto il nitrile acetico operando come sopra fu detto a proposito dell'eterificazione in soluzione eterea.

Fisica matematica. — *Determinazione della deformazione di un corpo elastico per date tensioni superficiali.* Nota di Tommaso Boggio, presentata dal Corrispondente Levi-Civita.

Seguendo l'ordine d'idee, che già mi condusse ad una risoluzione semplice (2) del problema della *determinazione della deformazione di un corpo elastico isotropo, nel caso in cui si conoscono gli spostamenti superficiali*, risolverò ora il problema analogo nel caso, assai più importante per la pratica, in cui *sono date le tensioni superficiali.*

Ridurrò questo problema alla risoluzione di quattro equazioni integrali, del tipo di Fredholm, nelle quali i nuclei sono funzioni armoniche, finite, ecc.

(1) Circa 10 ore, anche a causa delle malaugurate esplosioni di cui sopra.

(2) Boggio, *Nuova risoluzione di un problema fondamentale della teoria dell'elasticità* (Rendiconti di questa R. Accademia, 2° semestre 1907).

nel campo considerato, e di cui le quattro funzioni incognite sono la dilatazione cubica e le tre rotazioni elementari; dalla conoscenza di queste funzioni si deducono poi subito le componenti dello spostamento.

Supporrò soltanto che si sappia determinare la funzione armonica nel campo dato, e che, sul contorno, assume valori dati (problema di Dirichlet); e la funzione armonica nello stesso campo, la cui derivata normale, sul contorno, assume valori dati (problema di Neumann). Ciascuno di questi due problemi può, del resto, come è noto, essere risolto mediante un'equazione integrale.

Il metodo esposto vale anche nel caso di due variabili, e quindi fornisce la soluzione del problema di *determinare la deformazione di una piastra elastica, isotropa, piana, soggetta a tensioni date, applicate sul contorno, e agenti nel piano della piastra.*

Poichè inoltre è noto (da ricerche mie e del prof. Lauricella) che questo problema è perfettamente equivalente a quello dell'integrazione della doppia equazione di Laplace, per dati valori, sul contorno, dell'integrale e della sua derivata normale, si conclude che avremo così una nuova soluzione del problema della *deformazione di una piastra elastica, isotropa, piana, incastrata soggetta a forze date, applicate nei vari punti di essa.*

1. Consideriamo un solido elastico isotropo S (non soggetto a forze di massa), limitato da una superficie chiusa σ, nei punti della quale sono applicate delle tensioni date, producenti una determinata deformazione del corpo S.

Le componenti u, v, w dello spostamento di un punto qualsiasi di S dovranno soddisfare, nei punti di S, alle equazioni indefinite:

$$(1) \qquad \Delta_2 u + k\frac{d\theta}{dx} = 0 \quad , \quad \Delta_2 v + k\frac{d\theta}{dy} = 0 \quad , \quad \Delta_2 w + k\frac{d\theta}{dz} = 0 ,$$

$$(2) \qquad \theta = \frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz} ,$$

ove k è una costante.

Ponendo poi:

$$(3) \qquad \omega_1 = \frac{1}{2}\left(\frac{dw}{dy} - \frac{dv}{dz}\right) , \quad \omega_2 = \frac{1}{2}\left(\frac{du}{dz} - \frac{dw}{dx}\right) , \quad \omega_3 = \frac{1}{2}\left(\frac{dv}{dx} - \frac{du}{dy}\right) ,$$

le (1) possono anche scriversi:

$$(4) \qquad \frac{k+1}{2}\frac{d\theta}{dx} + \frac{d\omega_2}{dz} - \frac{d\omega_3}{dy} = 0 \quad , \quad \frac{k+1}{2}\frac{d\theta}{dy} + \frac{d\omega_3}{dx} - \frac{d\omega_1}{dz} = 0 , \ldots$$

È poi chiaro che dalle (3) segue:

$$(5) \qquad \frac{d\omega_1}{dx} + \frac{d\omega_2}{dy} + \frac{d\omega_3}{dz} = 0 .$$

Le funzioni u, v, w devono inoltre, nei punti di σ, soddisfare alle equazioni ai limiti:

$$(6)\quad \begin{cases} \dfrac{du}{dn} = \varphi_1 - \left(\dfrac{k-1}{2}\,\theta\,\dfrac{dx}{dn} + \omega_3\dfrac{dy}{dn} - \omega_2\dfrac{dz}{dn}\right) \\ \dfrac{dv}{dn} = \varphi_2 - \left(\dfrac{k-1}{2}\,\theta\,\dfrac{dy}{dn} + \omega_1\dfrac{dz}{dn} - \omega_3\dfrac{dx}{dn}\right) \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{cases}$$

ove n è la normale a σ, volta all'interno di S, e $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ sono funzioni date nei punti di σ, proporzionali alle componenti delle tensioni applicate, e soddisfacenti alle condizioni:

$$(7)\qquad \int_\sigma \varphi_1\, d\sigma = 0\,, \ldots \int_\sigma (y\varphi_1 - x\varphi_2)\, d\sigma = 0\,, \ldots$$

necessarie affinchè il solido S, supposto rigido, sia in equilibrio.

2. Ciò posto, il metodo che si presenta più naturale per determinare gli spostamenti u, v, w è quello di riguardare provvisoriamente come note le funzioni $\theta, \omega_1, \omega_2, \omega_3$, e quindi ricavare separatamente le funzioni u, v, w mediante le (1), (6). Sostituendo poi nelle (2), (3) avremo quattro equazioni contenenti soltanto le quattro funzioni incognite $\theta, \omega_1, \omega_2, \omega_3$, determinate le quali, si avranno subito u, v, w.

Denotiamo intanto con Γ' la *funzione preliminare del Dini* [1], cioè la funzione armonica e regolare in S, e che su σ soddisfa all'equazione:

$$\frac{d\Gamma'}{dn} = \frac{d\,\dfrac{1}{r}}{dn} + c\,,$$

ove r è la distanza del punto (x, y, z) di S dal punto variabile (ξ, η, ζ) pure di S, e c è una costante che si determina subito, e poi poniamo:

$$(8)\qquad G' = \frac{1}{r} - \Gamma'\,,$$

allora sussisterà l'eguaglianza nota [2]:

$$(9)\qquad 4\pi u(x, y, z) = -\int_\sigma G'\frac{du}{dn}\,d\sigma - \int_S G'\Delta_2 u\, dS\,,$$

[1] Chiamo così la funzione Γ' perchè essa è stata considerata, per primo, dal Dini il quale l'ha pure costruita per alcuni campi; cfr. Dini, *Su una funzione analoga a quella di Green* (Atti di questa R. Accademia, serie 2ª, vol. III, a. 1876). Il Neumann, che introdusse tale funzione più tardi, la chiama *funzione caratteristica*.

[2] Dini, loc. cit.; oppure: Marcolongo, *Teoria matematica dell'equilibrio dei corpi elastici*, pag. 30 (Milano, a. 1904).

purchè però sia soddisfatta la condizione:

$$\int_s \Delta_2 u \, dS + \int_\sigma \frac{du}{dn} d\sigma = 0. \tag{10}$$

Considerando ora la prima delle (1) e delle (6), si riconosce subito, a causa della prima delle (7), che è verificata la (10), quindi applicando la (9) si trae:

$$4\pi u = -\int_\sigma G' \varphi_1 \, d\sigma + \int_\sigma G' \left(\frac{k-1}{2} \theta \frac{d\xi}{dn} + \omega_3 \frac{d\eta}{dn} - \omega_2 \frac{d\zeta}{dn} \right) d\sigma + \\ + k \int_s G' \frac{d\theta}{d\xi} dS,$$

ovvero, trasformando in integrali di volume:

$$4\pi u = -\int_\sigma G' \varphi_1 \, d\sigma - \int_s G' \left(\frac{k-1}{2} \frac{d\theta}{d\xi} + \frac{d\omega_3}{d\eta} - \frac{d\omega_2}{d\zeta} \right) dS - \\ - \int_s \left(\frac{k-1}{2} \frac{dG'}{d\xi} \theta + \frac{dG'}{d\eta} \omega_3 - \frac{dG'}{d\zeta} \omega_2 \right) dS + k \int_s G' \frac{d\theta}{d\xi} dS,$$

cioè ricordando la prima delle (4):

$$4\pi u = -\int_\sigma G' \varphi_1 \, d\sigma - \int_s \left(\frac{k-1}{2} \frac{dG'}{d\xi} \theta + \frac{dG'}{d\eta} \omega_3 - \frac{dG'}{d\zeta} \omega_2 \right) dS;$$

tenendo conto della (8) e osservando che $\frac{d\frac{1}{r}}{d\xi} = -\frac{d\frac{1}{r}}{dx}, \ldots,$ si ottiene:

$$4\pi u = -\int_\sigma G' \varphi_1 \, d\sigma + \frac{k-1}{2} \frac{d}{dx} \int_s \frac{\theta dS}{r} + \frac{d}{dy} \int_s \frac{\omega_3 dS}{r} - \frac{d}{dz} \int_s \frac{\omega_2 dS}{r} + \\ + \frac{k-1}{2} \int_s \frac{d\Gamma'}{d\xi} \theta dS + \int_s \frac{d\Gamma'}{d\eta} \omega_3 dS - \int_s \frac{d\Gamma'}{d\zeta} \omega_2 dS, \tag{11}$$

e due eguaglianze analoghe per v, w si hanno con permutazioni circolari.

È chiaro che il sistema delle (1), (4), (6) è equivalente al sistema delle (4), (11). Sostituendo i valori (11) nella (2) risulta:

$$4\pi\theta = \frac{k-1}{2} \Delta_2 \int_s \frac{\theta dS}{r} + \frac{k-1}{2} \int_s \left(\frac{d^2\Gamma'}{dx\, d\xi} + \frac{d^2\Gamma'}{dy\, d\eta} + \frac{d^2\Gamma'}{dz\, d\zeta} \right) \theta dS + \\ + \int_s \left(\frac{d^2\Gamma'}{dy\, d\zeta} - \frac{d^2\Gamma'}{dz\, d\eta} \right) \omega_1 dS + \int_s \left(\frac{d^2\Gamma'}{dz\, d\xi} - \frac{d^2\Gamma'}{dx\, d\zeta} \right) \omega_2 dS + \\ + \int_s \left(\frac{d^2\Gamma'}{dx\, d\eta} - \frac{d^2\Gamma'}{dy\, d\xi} \right) \omega_3 dS + H_0,$$

ove H_0 è funzione conosciuta; ne segue:

$$2\pi(k+1)\,\theta - \frac{k-1}{2}\int_s\left(\frac{d^2\Gamma'}{dx\,d\xi}+\frac{d^2\Gamma'}{dy\,d\eta}+\frac{d^2\Gamma'}{dz\,d\zeta}\right)\theta\,dS -$$

$$-\int_s\left(\frac{d^2\Gamma'}{dy\,d\zeta}-\frac{d^2\Gamma'}{dz\,d\eta}\right)\omega_1\,dS-\int_s\left(\frac{d^2\Gamma'}{dz\,d\xi}-\frac{d^2\Gamma'}{dx\,d\zeta}\right)\omega_2\,dS- \tag{12}$$

$$-\int_s\left(\frac{d^2\Gamma'}{dx\,d\eta}-\frac{d^2\Gamma'}{dy\,d\xi}\right)\omega_3\,dS = H_0\,.$$

Sostituendo poi i valori (11) nelle (3) si deduce tosto:

$$4\pi\omega_1 = \frac{d}{dx}\left(\frac{d}{dx}\int_s\frac{\omega_1\,dS}{r}+\frac{d}{dy}\int_s\frac{\omega_2\,dS}{r}+\frac{d}{dz}\int_s\frac{\omega_3\,dS}{r}\right)+$$

$$+\frac{k-1}{2}\int_s\left(\frac{d^2\Gamma'}{dy\,d\zeta}-\frac{d^2\Gamma'}{dz\,d\eta}\right)\theta\,dS-\int_s\left(\frac{d^2\Gamma'}{dy\,d\eta}+\frac{d^2\Gamma'}{dz\,d\zeta}\right)\omega_1\,dS+ \tag{13}$$

$$+\int_s\left(\frac{d^2\Gamma'}{dy\,d\xi}\,\omega_2+\frac{d^2\Gamma'}{dz\,d\xi}\,\omega_3\right)dS+H_1\,,$$

ove H_1 è funzione conosciuta; e due analoghe per ω_2, ω_3.

3. Le equazioni (12), (13) costituiscono un sistema di quattro equazioni integrali, colle quattro funzioni incognite θ, ω_1, ω_2, ω_3. Però ad esse non possono applicarsi i risultati stabiliti da Fredholm sulle equazioni integrali, perchè i primi termini dei secondi membri delle (13) hanno i nuclei che presentano un punto di infinito di 3° ordine nel campo d'integrazione S.

Mediante un opportuno artificio, si possono però trasformare tali termini in altri, i cui nuclei sono funzioni finite e continue nel campo S.

Consideriamo perciò la funzione di Green G relativa ad S, allora si ha

$$\int_s\frac{dG}{d\xi}\,\omega_1\,dS=-\int_s G\,\frac{d\omega_1}{d\xi}\,dS\,,$$

osservando poi che $G=\frac{1}{r}-\Gamma$, ove Γ è la funzione preliminare di Green, si deduce:

$$\frac{d}{dx}\int_s\frac{\omega_1\,dS}{r}=-\int_s\frac{d\Gamma}{d\xi}\,\omega_1\,dS+\int_s G\,\frac{d\omega_1}{d\xi}\,dS\,,$$

quindi, ricordando la (5):

$$\frac{d}{dx}\int_s\frac{\omega_1\,dS}{r}+\frac{d}{dy}\int_s\frac{\omega_2\,dS}{r}+\frac{d}{dz}\int_s\frac{\omega_3\,dS}{r}=-$$

$$-\int_s\left(\frac{d\Gamma}{d\xi}\,\omega_1+\frac{d\Gamma}{d\eta}\,\omega_2+\frac{d\Gamma}{d\zeta}\,\omega_3\right)dS\,,$$

onde, sostituendo nelle (13):

$$4\pi\omega_1 - \frac{k-1}{2}\int_S\left(\frac{d^2\Gamma'}{dy\,d\zeta} - \frac{d^2\Gamma'}{dz\,d\eta}\right)\theta\,dS + \\ + \int_S\left(\frac{d^2\Gamma}{dx\,d\xi} + \frac{d^2\Gamma'}{dy\,d\eta} + \frac{d^2\Gamma'}{dz\,d\zeta}\right)\omega_1\,dS + \\ + \int_S\left(\frac{d^2\Gamma}{dx\,d\eta} - \frac{d^2\Gamma'}{dy\,d\xi}\right)\omega_2 + \int_S\left(\frac{d^2\Gamma}{dx\,d\zeta} - \frac{d^2\Gamma'}{dz\,d\xi}\right)\omega_3\,dS = H_1 \tag{14}$$

e due analoghe per ω_2, ω_3.

In queste equazioni (14), i nuclei sono funzioni armoniche, finite e continue in S. Esse, unitamente alla (12), formano un sistema di quattro equazioni integrali, del tipo di Fredholm, delle quali, coi procedimenti dati da Fredholm, si possono ricavare le quattro funzioni incognite θ, ω_1, ω_2, ω_3.

Poichè è facile riconoscere che il sistema delle (11), (12), (14) è equivalente al sistema delle (11), (2), (3), è chiaro che sostituendo i valori ottenuti per θ, ω_1, ω_2, ω_3 nelle (11), avremo le funzioni u, v, w che risolvono il problema proposto.

Ponendo (per k diverso da 1): $\theta_1 = -\frac{k-1}{2}\theta$, il sistema delle (12), (14) si trasforma in un altro del tipo:

$$\lambda_s\omega_s(x,y,z) - \sum_0^3{}_r\int_S f_{rs}(x,y,z;\xi,\eta,\zeta)\,\omega_r(\xi,\eta,\zeta)\,dS = H_s(x,y,z), \\ (s=0,1,2,3),$$

ove:

$$\lambda_0 = -4\pi\frac{k+1}{k-1} \quad , \quad \lambda_1=\lambda_2=\lambda_3=4\pi \quad , \quad \omega_0=\theta_1 ,$$

inoltre i nuclei f_{rs} soddisfano alle condizioni:

$$f_{rs}(x,y,z;\xi,\eta,\zeta) = f_{sr}(\xi,\eta,\zeta;x,y,z). \tag{15}$$

Il precedente sistema d'equazioni integrali si può agevolmente trasformare in un'unica equazione integrale equivalente, con un procedimento indicato da Fredholm, e allora si avrà un'equazione della forma:

$$\Omega(x,y,z) - \int_\tau F(x,y,z;\xi,\eta,\zeta)\,\Omega(\xi,\eta,\zeta)\,d\tau = H(x,y,z),$$

ove Ω è la funzione incognita e τ denota un campo conveniente.

Si conclude allora che la funzione Ω e quindi θ, ω_1, ω_2, ω_3 sono funzioni meromorfe del parametro k; lo stesso accade per le funzioni u, v, w. Ritroviamo così un noto teorema dei sigg. Cosserat, da essi dimostrato per il caso della sfera.

Siccome poi, in virtù delle (15), il nucleo F è una funzione simmetrica, risulta, da un noto teorema di Hilbert che *i poli saranno tutti reali*, e inoltre, da un teorema che ho stabilito recentemente, che *i poli saranno tutti semplici.*

Si riconosce poi subito che i residui delle funzioni θ , ω_1 , ω_2 , ω_3 corrispondenti ad un polo k' costituiscono una quaterna di autofunzioni (Eigenfunctionen) delle (12), (14), quindi le (11) forniscono poi, per $k = k'$, una una soluzione u' , v' , w' delle equazioni d'equilibrio, diversa da zero, e corrispondente a tensioni superficiali nulle.

4. Il sistema delle (12), (14) avrà una sola soluzione, purchè k non sia esattamente un autovalore (Eigenwert). A questo riguardo, si può osservare che è facile vedere che, se per un valore determinato k' di k, le equazioni (1), (2), (3), (6) hanno una sola soluzione, prescindendo, s'intende, dagli spostamenti nel moto di corpo rigido (cioè le funzioni u , v , w sono identicamente nulle in S, quando φ_1 , φ_2 , φ_3 sono nulle su σ), allora il valore corrispondente k' di k non sarà certo un autovalore (o polo) per il sistema delle (12), (14).

Inoltre è facile stabilire che se $k > \frac{1}{3}$ le equazioni (1), (2), (3), (6) hanno una sola soluzione.

Infatti, dalle (16) si ha (ritenendo φ_1 , φ_2 , φ_3 nulle):

$$\int_\sigma \left\{ u \left(\frac{du}{dn} + \frac{k-1}{2} \theta \frac{dx}{dn} + \omega_3 \frac{dy}{dn} - \omega_2 \frac{dz}{dn} \right) + v(\cdots) + w(\cdots) \right\} d\sigma = 0 ,$$

ovvero, trasformando in integrali di volume:

$$\int_S \left\{ \left(\Delta u + u \Delta_2 u + \frac{k-1}{2} \theta \frac{du}{dx} + \frac{k-1}{2} u \frac{d\theta}{dx} + \right. \right.$$
$$\left. \left. + \omega_3 \frac{du}{dy} + u \frac{d\omega_3}{dy} - \omega_2 \frac{du}{dz} - u \frac{d\omega_2}{dz} \right) + \cdots \right\} dS = 0 ,$$

cioè, ricordando le (1), (2), (3), (4):

$$(16) \qquad \int_S \left\{ \Delta u + \Delta v + \Delta w + \frac{k-1}{2} \theta^2 - 2(\omega_1^2 + \omega_2^2 + \omega_3^2) \right\} dS = 0 ,$$

che può ancora scriversi:

$$\int_S \left\{ \frac{2}{3} \left[\left(\frac{du}{dx} - \frac{dv}{dy} \right)^2 + \cdots \right] + \left[\left(\frac{du}{dy} + \frac{dv}{dx} \right)^2 + \cdots \right] + \left(k - \frac{1}{3} \right) \theta^2 \right\} dS = 0 .$$

Da quest'equazione si trae che se $k > \frac{1}{3}$ sono nulle le 6 componenti di deformazione, d'onde segue il teorema enunciato.

È poi noto che per $k = \frac{1}{3}$ si ha, per la sfera, precisamente un polo semplice, quindi, per tale valore, non sussiste più il teorema di unicità.

I poli perciò cadranno tra $\frac{1}{3}$ e $-\infty$.

Si può anche stabilire che i poli debbono essere reali, osservando che se si considerano due quaterne di autofunzioni $\theta', \omega_1', \omega_2', \omega_3'$; $\theta'', \omega_1'', \omega_2'', \omega_3''$, corrispondenti a due autovalori k' e k'' *diversi tra loro*, si può dimostrare che esse soddisfano ad una relazione di ortogonalità.

Infatti chiamando u', v', w' ; u'', v'', w'' gli spostamenti ad esse corrispondenti, si ha dalle (6):

$$\int_\sigma \left\{ u'' \left(\frac{du'}{dn} + \frac{k'-1}{2} \theta' \frac{dx}{dn} + \omega_3' \frac{dy}{dn} - \omega_2' \frac{dz}{dn} \right) + v''(\cdots) + w''(\cdots) \right\} d\sigma = 0,$$

trasformando in integrali di volume, come dianzi, si trova:

$$\int_S \left\{ \Delta(u', u'') + \Delta(v', v'') + \Delta(w', w'') + \frac{k'-1}{2} \theta' \theta'' - \right.$$
$$\left. - 2(\omega_1' \omega_1'' + \omega_2' \omega_2'' + \omega_3' \omega_3'') \right\} dS = 0,$$

che è analoga alla (16); scambiando u', v', w' con u'', v'', w'', e quindi k' con k'', si conclude, essendo k' diverso da k'':

$$\int_S \theta' \theta'' dS = 0.$$

Da questa relazione si trae subito che *gli autovalori sono reali.*

Osservazione. — Il precedente metodo d'integrazione è applicabile anche nel caso in cui le equazioni ai limiti siano della forma seguente, più generale della (6):

$$\frac{du}{dn} = \varphi_1 - a\theta \frac{dx}{dn} - b \left(\omega_3 \frac{dy}{dn} - \omega_2 \frac{dz}{dn} \right), \ldots,$$

ove a, b sono costanti, legate dalla relazione: $2a + (k+1)b = 2k$, necessaria per la validità delle (7), [o della (10)].

5. Le considerazioni precedenti valgono pure nel caso di un numero qualunque di variabili. Ad es. per due variabili, l'equazione corrispondente della (12) è:

$$\pi(k+1)\theta - \frac{k-1}{2} \int_\sigma \left(\frac{d^2\Gamma'}{dx\, d\xi} + \frac{d^2\Gamma'}{dy\, d\eta} \right) \theta d\sigma -$$
$$- \int_\sigma \left(\frac{d^2\Gamma'}{dx\, d\eta} - \frac{d^2\Gamma'}{dy\, d\xi} \right) \omega d\sigma = F, \tag{12'}$$

ove σ è l'area piana che si considera, ed ω corrisponde ad ω_3 (ω_1 e ω_2 sono identicamente nulli).

Le (13) si riducono poi all'unica equazione:

$$(13') \qquad 2\pi\omega - \frac{k-1}{2}\int_\sigma \left(\frac{d^2\Gamma'}{dx\,d\eta} - \frac{d^2\Gamma'}{dy\,d\xi}\right)\theta\,d\sigma + \int_\sigma \left(\frac{d^2\Gamma'}{dx\,d\xi} + \frac{d^2\Gamma'}{dy\,d\eta}\right)\omega\,d\sigma = \mathrm{H}.$$

Le (12'), (13') sono due equazioni integrali del tipo di Fredholm, i cui nuclei sono funzioni armoniche, finite e continue nell'area σ, perciò da esse si possono ricavare le due funzioni incognite θ, ω, dopo di che le formole corrispondenti alle (11) forniranno le funzioni u, v che risolvono il problema della deformazione di una piastra elastica isotropa piana, soggetta a tensioni date, applicate sul contorno.

Si può eziandio risolvere la stessa questione in modo più semplice; infatti da ricerche mie e del prof. Lauricella [1] risulta in primo luogo, che, supposto risolto tale problema per un valore particolare di k diverso da 0, lo si potrà, mediante sole quadrature, risolvere per qualsiasi altro valore di k (diverso da 0). Ora ad es. per $k = 1$ il sistema (12'), (13') si riduce alla forma semplicissima:

$$(12_1) \qquad 2\pi\theta - \int_\sigma \left(\frac{d^2\Gamma'}{dx\,d\eta} - \frac{d^2\Gamma'}{dy\,d\xi}\right)\omega\,d\sigma = \mathrm{F},$$

$$(13_1) \qquad 2\pi\omega + \int_\sigma \left(\frac{d^2\Gamma'}{dx\,d\xi} + \frac{d^2\Gamma'}{dy\,d\eta}\right)\omega\,d\sigma = \mathrm{H};$$

la (13_1) è un'equazione integrale di Fredholm, che permette di ricavare l'unica funzione incognita ω che vi figura, dopo di che la (12_1) fornirà senz'altro il valore di θ.

In secondo luogo, gli spostamenti u, v sono funzioni regolari del parametro k (il valore $k = 0$ escluso, che è singolare per le equazioni stesse d'equilibrio), perciò si conclude che l'equazione (13_1) ha un'unica soluzione, quindi il procedimento precedente fornisce l'unica coppia u, v di funzioni che risolvono il problema proposto.

Risulta ancora, dalle ricerche citate, che la questione ora risolta è equivalente alla ricerca della funzione biarmonica in un'area piana, che sul contorno assume, colla sua derivata normale, dei valori assegnati; abbiamo dunque così anche una nuova soluzione di quest'ultimo problema.

[1] Boggio, *Sulla deformazione delle piastre elastiche cilindriche* ecc. (Rendiconti di questa R. Accademia, serie 5ª, vol. XIII, 2° semestre 1904); Lauricella, *Sulle equazioni della deformazione delle piastre,* ecc. (Id. id., vol. XIV, 1° semestre 1905).

Matematica. — *Sull'equazione del calore.* Nota del dott. Eugenio Elia Levi, presentata dal Socio Luigi Bianchi.

1. La teoria delle equazioni lineari alle derivate parziali di secondo ordine di tipo parabolico è assai più arretrata che la teoria delle equazioni di tipo ellittico ed iperbolico, specialmente dal punto di vista delle funzioni di variabili reali. Per esse invero non si conosce nessun generale teorema di esistenza per date condizioni al contorno: furono studiati soltanto il problema di Cauchy (1) ed alcuni classici casi di particolari contorni che si presentano nella teoria analitica della propagazione del calore.

Io mi sono proposto di studiare fino a qual punto si possa per queste equazioni costruire una teoria analoga a quella delle equazioni ellittiche ed iperboliche: ed ho cominciato coll'occuparmi della più semplice delle equazioni di tipo parabolico:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + a\frac{\partial u}{\partial y} = f(x\,y)\ .\ (a = \text{cost.}). \tag{1}$$

Mi permetto qui di riassumere in breve i risultati ottenuti, riservandomi di pubblicare più minute dimostrazioni in un prossimo lavoro.

2. Nessuna limitazione essenziale si introduce nei nostri studî se all'equazione (1) si sostituisce l'altra

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{\partial u}{\partial y} = f(xy); \tag{2}$$

poichè quella si può sempre ridurre a questa operando un semplicissimo cambiamento di variabili. Fisseremo quindi d'ora innanzi la nostra attenzione sopra l'equazione (2).

(1) E noi sappiamo che se le funzioni iniziali nel problema di Cauchy non sono analitiche non esistono in generale le soluzioni del problema. Mi corre qui l'obbligo di notare che questo teorema, che io dimostrai nel mio lavoro, intitolato: *Sul problema di Cauchy*, e pubblicato nei Rendiconti di questa Accademia [vol. XVI, serie 5ª, 2° semestre], era già stato dimostrato dall'Holmgren nella Memoria: *Om Cauchy's problem vid de lineära partiella differentialekvationen al 2: dra ordningen* (Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik, tomo II, 1905). Così pure l'impossibilità del problema di Cauchy per le equazioni ellittiche era già stata notata dall'Hadamard in una Memoria del Bollettino dell'Università di Princeton, che non ho potuto consultare. Anzi questi autori stabilirono come la distribuzione dei valori della derivata rapporto ad x debba dipendere dai valori della funzione assegnati sulla retta $x = o$ perchè il problema di Cauchy ammetta soluzione. Debbo queste indicazioni al prof. Hadamard.

Per questa il Volterra [1] ha dimostrato che *due soluzioni, finite e continue insieme colle derivate* $\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial^2}{\partial x^2}, \frac{\partial}{\partial y}$, *le quali nei punti di una curva aperta* s, (la quale non si stenda all'infinito nel senso delle y negative), *i cui estremi si trovino su una medesima caratteristica e giaccia tutta al disotto della caratteristica medesima, prendano gli stessi valori sono identiche in tutto il campo* S *racchiuso da* s *e dalla caratteristica medesima.*

Si deducono facilmente di qui due notevoli conclusioni:

1°: *il massimo ed il minimo valore che una soluzione dell'equazione*

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{\partial u}{\partial y} = 0 \tag{3}$$

assume in un'area S *come quella del teorema precedente non possono essere presi che su* s;

2°: *una successione di funzioni soddisfacenti all'equazione* (2) *che converga uniformemente nei punti di un contorno* s, *converge uniformemente in* S, *e la funzione limite rappresenta una soluzione di* (2).

3. Ma la questione più interessante che il teorema precedente ci suggerisce è quella di invertire la proposizione medesima: *Data una catena continua di valori su una curva aperta* s *i cui estremi stiano sopra una caratteristica esiste una soluzione di* (2) *la quale prenda su* s *i valori assegnati?*

Prima di accingerci a rispondere a questa domanda premettiamo qualche osservazione. Si noti anzitutto che, spezzando opportunamente il campo S mediante caratteristiche, noi possiamo ridurre il problema generale al caso più semplice in cui s sia incontrata due sole volte da ogni caratteristica: supporremo quindi s formata da due tratti di curva s_1 ed s_2, situati nel semipiano delle y positive ed aventi l'origine sull'asse delle x, ed eventualmente da un tratto dell'asse delle x. Su s_1 ed s_2 si avrà rispettivamente $x = \xi_1(y)$ e $x = \xi_2(y)$ $(\xi_1(y) < \xi_2(y)$ per $y \neq 0)$; quando il contorno non abbia che un punto sull'asse delle x $(\xi_1(0) = \xi_2(0))$ esso si dirà di *prima specie*, quando il contorno contenga un tratto dell'asse delle x $(\xi_1(0) < \xi_2(0))$ si dirà di *seconda specie* [2]. Indicheremo con $s(y_1)$ ed $S(y_1)$ le parti di s ed S situate al disotto della caratteristica $y = y_1$: talchè pel teorema del n. 2 i valori in $S(y_1)$ di una soluzione di (2) sono determinati dai valori su $s(y_1)$.

[1] V. Volterra, *Leçons sur l'intégration des équations différentielles etc. professées à Stockholm*, pag. 64-65.

[2] Resterebbe ancora il caso, che sotto alcuni aspetti è ancora più semplice, in cui s contiene un tratto infinito di una caratteristica ed è incontrata una volta sola da ogni caratteristica diversa da quella: per brevità qui non ne parleremo.

Ciò posto si ricordi che, se $v(xy)$ è una soluzione dell'equazione

$$\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0, \tag{4}$$

e z una soluzione di (2) e con C si indica un campo qualunque il cui contorno sia c, si ha

$$\iint_C v f(xy)\, dx\, dy = \int_c \left(v \frac{\partial z}{\partial x} - z \frac{\partial v}{\partial x} \right) dy + \int_c z\, v\, dx\,. \tag{5}$$

Si applichi questa formula prendendo come campo C il campo $S(y')$ e quale funzione v la funzione

$$h(xy\,;\,x'y') = e^{-\frac{(x'-x)^2}{4(y'-y)}} \frac{1}{\sqrt{y'-y}}\,; \tag{6}$$

si deduce facilmente con metodi noti la *formula di Green*

$$\left.\begin{matrix} (7)_1 \quad 2\sqrt{\pi}\, z(x'y') \\ (7)_2 \quad 0 \end{matrix}\right\} = \int_{s(y')} h(xy\,;\,x'y') \left\{ \left[\frac{\partial z}{\partial x} - z \frac{x'-x}{2(y'-y)} \right] dy + z\, dx \right\} -$$

$$- \iint_{s(y')} h(xy\,;\,x'y')\, f(xy)\, dx\, dy\,,$$

la $(7)_1$ valendo quando il punto $(x'y')$ è in $S(y')$, la $(7)_2$ quando è fuori di $S(y')$. Inoltre, se il punto $(x'y')$ è sul contorno, per es.: se è il punto $(\xi_1(y'), y')$, e se in un intorno di esso s_1 soddisfa alla condizione che esista un numero finito H tale che sempre si abbia $\left| \frac{\xi_1(y) - \xi_1(y')}{x - x'} \right| < H$, noi possiamo aggiungere che si ha

$$(7)_3 \qquad \sqrt{\pi}\, z(\xi_1(y')\, y') = \int_{s(y')} h(xy\,;\,\xi_1(y')\, y') \times$$

$$\times \left\{ \left[\frac{\partial z}{\partial x} - z \frac{\xi_1(y') - x}{2(y'-y)} \right] dy + z\, dx \right\} - \iint_{s(y')} h(xy\,;\,\xi_1(y')\, y')\, f(xy)\, dx\, dy\,.$$

Chiameremo condizione (a) la condizione imposta ora al contorno: conviene notare che gli integrali di $(7)_3$ hanno senso in forza della condizione (a) medesima.

Se in particolare nelle (7) si pone $z(xy) = 1$, otteniamo

$$\left.\begin{matrix} (8)_1 \quad 2\sqrt{\pi} \\ (8)_2 \quad 0 \\ (8)_3 \quad \sqrt{\pi} \end{matrix}\right\} = - \int_{s(y')} h(xy\,;\,x'y') \left\{ \frac{x'-x}{2(y'-y)}\, dy - dx \right\},$$

la cui analogia colla formula di Gauss della teoria delle funzioni armoniche è ben evidente.

4. Siamo ora in grado di indicare un primo metodo per la dimostrazione del teorema d'esistenza: ci limitiamo per il momento al caso che l'equazione (2) non abbia termine noto, e cioè all'equazione (3).

Dalle formole $(8)_1$, $(8)_3$ segue facilmente un teorema analogo a quello dei potenziali di doppio strato: *l'integrale*

$$(9) \qquad \int_{s_1(y')} h(\xi_1(y)\, y\, ;\, x'y') \left\{ \frac{x' - \xi_1(y)}{2(y' - y)} + \xi_1'(y) \right\} \psi_1(y)\, dy$$

dove $\psi_1(y)$ *è una funzione continua della* y, *è una funzione finita e continua in tutti i punti del piano fuori di* s_1: *quando il punto* $(x'y')$ *si avvicina ad un punto* $(\xi_1(y_1)\, y_1)$ *in cui* s_1 *soddisfaccia alla condizione* (a) *si ha*

$$(10) \qquad \begin{aligned} &\lim_{\substack{y'=y_1 \\ x'=\xi_1(y_1)\pm 0}} \int_{s_1(y')} h(\xi_1(y)\, y\, ;\, x'y') \left[\frac{x' - \xi_1(y)}{2(y' - y)} - \xi_1'(y) \right] \psi_1(y)\, dy = \\ &= \pm \sqrt{\pi}\, \psi_1(y_1) + \int_{s_1(y_1)} h(\xi_1(y)\, y\, ;\, \xi_1(y_1)\, y_1) \left[\frac{\xi_1(y_1) - \xi_1(y)}{2(y_1 - y)} - \xi_1'(y) \right] \psi_1(y)\, dy\,. \end{aligned}$$

Fondandoci su questo teorema è facile ricondurre la determinazione di una soluzione di (2) che prenda assegnati valori su s alla risoluzione di una equazione integrale seguendo il metodo di Neumann-Fredholm.

Indichiamo con $\varphi_1(y)$, $\varphi_2(y)$, $\varphi(x)$ i valori assegnati per la funzione rispettivamente su s_1, s_2 e sul tratto $\xi_1(0) \ldots \xi_2(0)$ dell'asse delle x, con $\psi_1(y)$, $\psi_2(y)$ due funzioni da determinarsi convenientemente; e vediamo di porre la funzione cercata sotto la forma

$$(11) \qquad \begin{aligned} z(x'y') = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \Bigg\{ &\int_{s_1(y')} h(\xi_1(y)\, y\, ;\, x'y') \left[\frac{x' - \xi_1(y)}{2(y' - y)} - \xi_1'(y) \right] \psi_1(y)\, dy - \\ &- \int_{s_2(y')} h(\xi_2(y)\, y\, ;\, x'y') \left[\frac{x' - \xi_2(y)}{2(y' - y)} - \xi_2'(y) \right] \psi_2(y)\, dy - \\ &+ \int_{\xi_1(0)}^{\xi_2(0)} h(x0\, ;\, x'y')\, \varphi(x)\, dx \Bigg\}. \end{aligned}$$

Questa funzione prenderà sull'asse delle x i valori assegnati qualunque siano le $\psi_1(y)$ e $\psi_2(y)$: mentre la condizione che il limite della funzione (11) su s_1 ed s_2 sia rispettivamente a $\varphi_1(y)$ e $\varphi_2(y)$, si traduce per la for-

mula (10), quando *si supponga che* s_1 *ed* s_2 *soddisfacciano ovunque alla condizione* (a), nelle equazioni integrali

$$\frac{1}{2}\psi_1(y_1)+\frac{1}{2\sqrt{\pi}}\Big[\int_{s_1(y_1)} h(\xi_1(y)\,y\,;\,\xi_1(y_1)\,y_1)\Big[\frac{\xi_1(y_1)-\xi_1(y)}{2(y_1-y)}-\xi_1'(y)\Big]\psi_1(y)\,dy-$$
$$-\int_{s_2(y_1)} h(\xi_2(y)\,y\,;\,\xi_1(y_1)\,y_1)\Big[\frac{\xi_1(y_1)-\xi_2(y)}{2(y_1-y)}-\xi_2'(y)\Big]\psi_2(y)\,dy\Big]=$$
$$=\varphi_1(y)-\frac{1}{2\sqrt{\pi}}\int_{\xi_1(0)}^{\xi_2(0)} h(x0\,;\,\xi_1(y_1)\,y_1)\,\varphi(x)\,dx$$

(12)

$$\frac{1}{2}\psi_2(y_1)+\frac{1}{2\sqrt{\pi}}\Big[\int_{s_1(y_1)} h(\xi_1(y)\,y\,;\,\xi_2(y_1)\,y_1)\Big[\frac{\xi_2(y_1)-\xi_1(y)}{2(y_1-y)}-\xi_1'(y)\Big]\psi_1(y)\,dy-$$
$$-\int_{s_2(y_1)} h(\xi_2(y)\,y\,;\,\xi_2(y_1)\,y_1)\Big[\frac{\xi_2(y_1)-\xi_2(y)}{2(y_1-y)}-\xi_2'(y)\Big]\psi_2(y)\,dy\Big]=$$
$$=\varphi_2(y)-\frac{1}{2\sqrt{\pi}}\int_{\xi_1(0)}^{\xi_2(0)} h(x0\,;\,\xi_2(y_1)\,y_1)\,\varphi(x)\,dx\,.$$

A queste equazioni si può applicare la teoria del Fredholm quando si supponga che il contorno oltre che soddisfare alla (a) sia di seconda specie: ma del resto si dimostra facilmente che la soluzione delle (12) si può sviluppare per serie di iterate in modo analogo a quello dell'equazione di Volterra [1].

Il problema risulta così risoluto nel caso che il contorno sia di seconda specie e soddisfaccia alla condizione (a). Queste limitazioni si tolgono facilmente fondandosi sopra i teoremi del n. 2 relativi alle serie di soluzioni (3): ma non vogliamo su ciò intrattenerci in questa Nota.

Osserverò ancora che la soluzione sotto la forma trovata si presta bene allo studio delle derivate almeno quando si supponga che le curve s_1 ed s_2 ammettano curvatura.

5. Un altro metodo di risoluzione si fonda su di una osservazione del prof. Volterra. Premettiamo alcune considerazioni: Nel dedurre la formula (7) da (5) invece da prendere quale funzione $v(xy)$ la $h(xy\,;\,x'y')$ prendiamo la funzione

(13) $$h(xy\,;\,x'y')+\chi(xy\,;\,x'y')\,,$$

[1] È evidente l'analogia delle equazioni (12) con quella cui si riduce l'equazione integrale del Volterra $f(y)=\int_0^y k(y\,,\,\eta)\,\psi(\eta)\,d\eta$ con una semplice derivazione

$$\frac{1}{k_1(y\,;\,y)}f'(y)=\psi(y)+\int_0^y \frac{k_1(y\,;\,\eta)}{k_1(y\,;\,y)}\psi(\eta)\,d\eta \quad \Big(k_1(y\,;\,\eta)=\frac{\partial k(y\,;\,\eta)}{\partial y}\Big)\,;$$

poichè in quelle come in questa uno dei limiti dell'integrale è mobile: e quindi si può prevedere come la dimostrazione di convergenza del Volterra serva anche in questo caso. Cfr. Volterra, Atti dell'Accademia di Torino, 1896.

dove la $\chi(xy\,;x'y')$ è ancora una soluzione di (4) nulla per $y=y'$ ed ovunque regolare entro $S(y')$, indicando con z una soluzione di (3) otterremo una formula analoga alla $(7)_1$:

$$(14)\qquad \begin{aligned} 2\sqrt{\pi}\, z(x'y') = &\int_{s(y')} (h(xy\,;x'y') + \chi(xy\,;x'y'))\,\frac{\partial z}{\partial x}\,dy - \\ &- \int_{s(y')} z(x\,y)\left\{h(xy\,;x'y')\left[\frac{x'-x}{2(y'-y)}\,dy - dx\right] + \frac{\partial \chi}{\partial x}\,dy - \chi dx\right\}; \end{aligned}$$

ma noi potremo usufruire della $\chi(xy\,;x'y')$ per modo da eliminare dalla formula precedente in tutto od in parte la $\frac{\partial z}{\partial x}$. Così ove si riuscisse a determinare una funzione di Green χ per modo che fosse soluzione di (4) e fosse nulla su $y=y'$ e su $s_1(y')$ ed $s_2(y')$ si riducesse a $-h(\xi_1(y)\,y\,;x'y')$ e $-h(\xi_2(y)\,y\,;x'y')$ rispettivamente, la formula (14) darebbe ogni soluzione di (3) per mezzo dei suoi valori al contorno [1]: e basterebbe dimostrare che inversamente ogni funzione del tipo del secondo membro di (14) rappresenta in tal caso una funzione che prende i valori assegnati sul contorno e soddisfa alla (3) per ottenere una soluzione del nostro problema.

Se un tratto di s appartiene ad una retta che lasci tutto da una banda il campo S, il Volterra [2] ha mostrato come si possa trovare una funzione $\chi_1(xy\,;x'y')$ che permette di eliminare dalla (14) la $\frac{\partial z}{\partial x}$ in questo tratto di s: con un procedimento alternato se ne deduce una funzione che gode delle proprietà sopra enunciate nel caso che il contorno sia di seconda specie e che s_1 ed s_2 siano due tratti rettilinei. Quando il contorno fosse di prima specie la funzione si potrebbe ancora costruire, ma avrebbe una singolarità nel punto in cui s_1 ed s_2 si incontrano [3]. Ragionamenti analoghi a quelli del principio del n. 4 valgono a dimostrare che tale funzione serve realmente a risolvere il problema d'esistenza in questo caso.

È facile passare di qui al caso del contorno poligonale spezzando il campo con rette caratteristiche per modo di ridurre questo problema alla risoluzione successiva del problema per campi che si trovano nelle condi-

[1] La determinazione delle funzioni di Green è, come si vede chiaramente, un problema di natura analoga a quella da noi propostoci applicato all'equazione (4) invece che alla (3). Si osservi che quando il contorno è di prima specie della funzione χ sono dati i valori su tutto un contorno chiuso; onde è a prevedersi che in questo caso una funzione χ *regolare in tutto il campo* non si potrà costruire. Realmente la condizione che la funzione sia regolare in tutto il campo è in parte superflua, essa può ammettere singolarità convenienti senza che vengano a mancare le conclusioni tratte precedentemente: ma noi non vogliamo qui trattenerci sull'enunciato più preciso di queste condizioni.

[2] Volterra, *Leçons*, pp. 67-68.

[3] Cfr. la prima nota del presente n. 5.

zioni precedenti. Di qui poi si passa al caso di una curva qualunque considerando questa quale limite di contorni poligonali interni ad essa.

6. Dimostrato il teorema di esistenza per l'equazione (3) è facile risalire da questo al corrispondente teorema per la (2): poichè costruita una qualunque soluzione ζ di (2), il problema di trovare una soluzione z di (2) che prenda dati valori al contorno, si riduce immediatamente al trovare una soluzione $z - \zeta$ di (3) che prenda valori pure assegnati. La formula (7), ci permette di prevedere che in generale la funzione

$$\zeta(x'y') = \iint_{S(y')} h(xy\,;\,x'y')\,f(xy)\,dx\,dy$$

soddisfa a (2): e realmente si dimostra che *supposto che in un intorno del punto* $(x'y')$ *la funzione* $f(xy)$ *sia tale che esistano due numeri positivi* α *e* ν *tali che* $\left|\dfrac{f(xy) - f(x'y')}{[(x-x')^2 + (y-y')^2]^{\alpha}}\right| < \nu$, *la* $\zeta(x'y')$ *ammette le derivate* $\dfrac{\partial^2\zeta}{\partial x'^2}$, $\dfrac{\partial\zeta}{\partial y'}$ *nel punto* $(x'y')$ *e soddisfa all'equazione* (2).

Terminerò enunciando una notevole proprietà delle soluzioni dell'equazione (2). Si sa che ogni soluzione dell'equazione (3) è analitica nella variabile x [1]: questo teorema si generalizza alle equazioni (2): *Se il secondo membro* $f(xy)$ *dell'equazione* (2) *è una funzione analitica di* x, *ogni soluzione di* (2) *è una funzione analitica di* x. E precisamente *se* $(x'y')$ *è un punto corrispondente a valori complessi di* x' *la cui proiezione reale sia interna a* $S(y')$ *e che disti di una quantità sufficientemente piccola dal piano reale, detto* $\Sigma(x'y')$ *il cono proiettante dal punto* $(x'y')$ *il contorno* $s(y')$ *il valore di* z *nel punto* $x'y'$ *è dato da*

$$z(x'y') = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\int_{s(y')} h(xy\,;\,x'y')\left\{\left[\frac{\partial z}{\partial x} - z\,\frac{x'-x}{2(y'-y)}\right]dy + z\,dx\right\} - \iint_{\Sigma(x'y')} h(xy\,;\,x'y')\,f(xy)\,dx\,dy\,.$$

La dimostrazione di questo enunciato è analoga a quella indicata da me altra volta per le equazioni totalmente ellittiche [2].

7. Tutti questi risultati si estendono senza difficoltà al caso delle equazioni della propagazione del calore in $2, 3, \ldots, n$ variabili:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x_1^2} + \cdots + \frac{\partial^2 u}{\partial x_n^2} - \frac{\partial u}{\partial y} = f(x_1\,x_2 \ldots x_n, y)\,.$$

(1) E. E. Levi, *Sul problema di Cauchy*, n. 5 (R. Accademia dei Lincei, vol. XVI, serie 2ª). Vedi anche Holmgren E., *Om Cauchys problem* ecc. (Arkiv för Matematik ecc., tomo II).

(2) E. E. Levi, *Sulle equazioni lineari alle derivate parziali totalmente ellittiche* (Rendiconti Lincei, vol. XVI, serie 2ª, e Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo, tomo XXIV).

Chimica. — *Eterificazione degli ossiazocomposti per mezzo del solfato dimetilico* (1). Nota di Amedeo Colombano, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

L'eterificazione degli ossiazocomposti si soleva, sino ad oggi, fare per mezzo della nota reazione degl' ioduri alcoolici sui sali alcalini dell'azocorpo, però questo processo è alquanto lungo, il rendimento quasi sempre scarso e gli eteri che si ottengono si purificano difficilmente per i prodotti secondari cho contemporaneamente si formano.

Allo scopo pertanto di avere più facilmente e con maggior rendimento un certo numero di eteri di alcuni azofenoli, a me necessari per altre ricerche, ho voluto tentarne l'eterificazione per mezzo del solfato dimetilico, col quale oggi vantaggiosamente si sono sostituiti i metodi di eterificazione dei fenoli, degli acidi, ecc., ed i risultati ottenuti in questo tentativo sono stati invero molto soddisfacenti.

Basta in generale agitare in un imbuto a rubinetto, per breve tempo, la soluzione alcalina dell'azofenolo con un piccolo eccesso sulla quantità calcolata di solfato dimetilico, per avere quasi sempre un abbondante precipitato che raccolto, lavato e cristallizzato una o due volte al più dall'alcool è l'etere puro.

Altre volte invece è necessario variare le condizioni; così ad es. per i derivati azoici ottenuti dai fenoli in cui la posizione *para* all'ossidrile è occupata da altro radicale e nei quali, come è noto, il gruppo azoico va a fissarsi in posizione *orto*. A causa della proprietà che in tal caso questi orto-azocorpi presentano, di essere cioè quasi del tutto insolubili a freddo negli idrati alcalini e di separarsi, durante il raffreddamento, per idrolisi, dal sale che si ottiene all'ebollizione; l'eterificazione di questi composti, a differenza degli isomeri *para*, è alquanto più difficile ed il rendimento talvolta scarso.

In questo caso si può però eterificare l'ossiazo od operando a caldo o meglio partendo dal sale alcalino sciolto in alcool assoluto.

Per quel che riguarda l'eterificazione mediante il solfato dimetilico, dirò che se da molti anni è nota la proprietà di questo etere composto di reagire già a freddo e più rapidamente dei derivati alogenati degli alchili, non solo coll'ossidrile (2) e cogli aminogruppi (3), ma anche, in determinate

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico-farmaceutico dell' Università di Cagliari diretto dal prof. Luigi Francesconi.

(2) Annalen, *309*, 186 (1899); Berichte, *33*, 2476 (1900); Annalen, *327*, 104 (1903); Berichte, *33*, 3388 (1900); *35*, 1667 (1902); *35*, 3901 (1902); *37*, 4144 (1904); Mon. *23*, 383 (1902); Annalen, *321*, 269 (1902); Mon., *25*, 476 (1904); Annalen, *340*, 244 (1905).

(3) Berichte, *13*, 1700 (1880); D. R. P., 102, 634 (1898); Mon., *22*, 494 (1901).

condizioni, coi lattoni [1], tuttavia non era mai stato applicato, a che io sappia, per eterificare gli ossiazofenoli, gli aminofenoli, eec.

Parimenti non s'era mai impiegato per ottenere gli eteri degli ossiacidi copulati col diazonio sale, mentre già Dumas e Peligot [2] avevano preparato in questo modo, l'etere dell'acido benzoico, Bulow [3] quelli dell'acido 3. 5. diossibenzoico, Werner e Seybold quelli di diversi ossiacidi e così molti altri ancora.

Volendo colmare questa lacuna, ho nello stesso tempo trovato un metodo rapido ed elegante per la preparazione degli eteri degli ossiazocomposti e dei derivati azoici degli acidi ossibenzoici [4] il cui studio è oggi attivamente seguito in molti Laboratori.

Estenderò ancora lo studio della suddetta reazione ed insieme quella del solfato dietilico su questi composti.

Parte sperimentale.

p. ossiazocomposti.

I. *Benzolazofenolo e solfato dimetilico.*

Il benzolazofenolo fu preparato nel modo già noto [5], diazotando cioè l'anilina (gr. 10 in cc. 22 di HCl al 36 %) con nitrito sodico al 20 % (50 cc.).

Il diazonio sale ottenuto fu versato a poco a poco nella soluzione sodica del fenolo, contenente il fenolo (gr. 10 sciolto in 45 cc. di soda) al 20 %. Si ottiene così subito l'azoderivato che cristallizzato dall'alcool fonde a 150°.

L'eterificazione per mezzo del solfato dimetilico avviene prontamente ed il rendimento è teorico.

Gr. 4 (1 mol.) dell'azofenolo vengono sciolti in 15 cc. d'idrato potassico al 10 % (1 $\frac{1}{4}$ mol. circa) ed alla soluzione limpida vengono aggiunti cc. 2,19 (d. 1,30) di solfato dimetilico (1 $\frac{1}{4}$ mol. circa).

Si forma, dopo qualche minuto, un intorbidamento che aumenta agitando fortemente il miscuglio in un imbuto a rubinetto.

Lasciato qualche tempo in riposo, questo precipitato viene quindi raccolto su filtro, lavato con soluzione di potassa e con acqua e cristallizzato

(1) Patente francese, 291, 690 (1889) E. P., 16,068 (1899) alchilazione di dialchilrodamine; Berichte, *37*, 4036 (1904).

(2) *C.*, 1835, 279.

(3) Berichte, *35*, 3901.

(4) Vedi Nota seguente.

(5) Gazz. chim. 1905, II, 603.

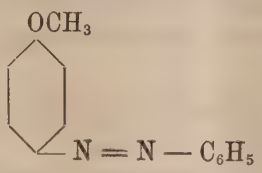
dall'alcool. Si ottiene così facilmente puro in scagliette madreperlacee, giallo-lucenti che fondono a 56°.

Analisi:

Sost. gr. 0,1965; CO_2 gr. 0,5287; H_2O gr. 0,1088,

	Trovato %	Calcolato per $C_{13}H_{12}ON_2$
C.	73,33	73,58
H.	6,15	5,66

È dunque l'etere metilico del benzolazofenolo



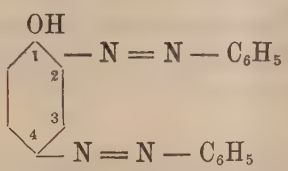
già descritto da Scichilone (1) che lo ottenne per azione dell'ioduro di metile, a ricadere, sul sale potassico dell'azofenolo.

Il prodotto ottenuto è solubilissimo nei solventi organici più comuni, insolubile in acqua e negli idrati alcalini.

Il rendimento, come ho detto, è teorico.

II. *Fenol 2-4 disazobenzol e solfato dimetilico.*

Il fenol 2-4 disazobenzol

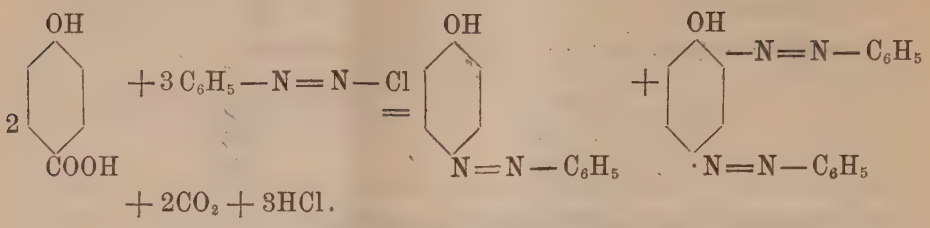


erasi ottenuto per azione del cloruro di diazobenzene sulla soluzione sodica dell'acido p. ossibenzoico.

Come è noto (2), per la spiccata tendenza che nella copulazione coi fenoli ha il gruppo azoico di occupare la posizione *para* rispetto all'ossidrile; nel caso dell'acido p. ossibenzoico in cui questa posizione è occupata dal — COOH, si ha che il gruppo azoico vi si fissa eliminando anidride carbonica e perciò, invece del derivato azoico dell'acido, si ottiene il derivato azoico del fenolo.

(1) Gazz. Chim., XIII, 107.
(2) Berichte, 24, 1695.

La maggior parte delle volte però insieme a detto azocomposto si hanno notevoli quantità di diazofenolo:



Basta far bollire il miscuglio con soluzione di carbonato sodico, in cui il benzolazop.fenolo è facilmente solubile, filtrare, lavare con acqua il residuo e cristallizzare dall'alcool.

Si ottiene così puro il fenoldisazobenzol in bei cristallini rosso-bruni lucenti che fondono a 131° (1).

La preparazione dell'etere metilico di questo diazofenolo avviene facilmente operando nel modo già descritto.

Gr. 3,02 di benzoldisazofenol vengono sciolti a caldo in 10 cc. di KOH al 10 % ed alla soluzione limpida contenuta in imbuto a rubinetto, vengono aggiunti cc. 1, 2 di solfato. Agitando fortemente, dopo pochi minuti il colore della soluzione cambia, imbrunendo, mentre va formandosi un precipitato abbondante che raccolto dopo qualche tempo, lavato bene con potassa e cristallizzato dall'alcool fonde a 110°.

È una polvere giallo-chiaro, facilmente solubile nei solventi organici, insolubile in acqua e negli idrati alcalini.

Il rendimento è teorico.

L'etere metilico del benzoldisazofenolo era noto ed era stato preparato col solito metodo degl'ioduri alcoolici. Le sue proprietà corrispondono esattamente al prodotto da me ottenuto.

III. *Benzolazoguaiacolo e solfato dimetilico.*

Il benzolazoguaiacolo è stato preparato e purificato nel modo descritto nella Nota pubblicata in collaborazione con Leonardi (2).

Gr. 4,56 di benzolazoguaiacolo puro, vengono sciolti in cc. 17 di KOH al 10 % ed alla soluzione si aggiungono cc. 2,18 di solfato. Si forma subito un precipitato oleoso che aumenta agitando per lungo tempo l'imbuto a rubinetto.

All'indomani l'olio bruno, quasi nero, viene lavato con potassa fino a che le acque filtrate passano limpide. La parte oleosa tenuta quindi in un miscuglio frigorifero dopo poco si solidifica in una massa rosso-bruna che

(1) Berichte, XXIV, 1695.

(2) In corso di stampa.

facilmente si polverizza. Dall'alcool si presenta in cristallini lucenti rosso-bruni: meglio cristallizza dalla ligroina in mammelloni rosso-granato, fragili: p. f. 53°-54°.

È facilmente solubile in alcool, etere, cloroformio, ligroina, benzina a caldo, ecc., insolubile negli idrati alcalini e nell'acqua.

Il rendimento è quasi teorico.

L'etere metilico del benzolazoguaiacolo, corrispondente al benzolazoveratrol, era noto ed era stato ottenuto col solito metodo degl'ioduri alcoolici da Jacobson, Jaeniche e F. Meyer (1).

Il prodotto però da loro descritto fonde a 44°,5-45°.

Ne studio i prodotti di riduzione.

IV. *o. nitrobenzolazoguaiacolo e solfato dimetilico.*

L'o. nitrobenzolazoguaiacolo è stato descritto nella Nota già citata (2).

Gr. 3,8 di questo corpo si sciolgono in 20 cc. di KOH al 5 %; a soluzione completa si aggiungono quindi cc. 1,5 di solfato dimetilico e come al solito si agita fortemente in un imbuto a rubinetto. Dopo quindici o venti minuti circa si forma un abbondante precipitato pesante, aderente alle pareti, di color bruno, mentre la soluzione primitiva era di un bel colore rosso-granato.

Raccolto all'indomani, lavato con potassa e cristallizzato due volte dall'alcool, si ha puro.

Analisi:

Sost. gr. 0,2582; CO_2 gr. 0,5516; H_2O gr. 0,1145.

da cui:

	Trovato %	Calcolato per $C_{14}H_{13}N_3O_4$
C.	58,24	58,53
H.	4,88	4,52

Bellissimi cristallini lucenti, rosso-bruni p. f. 152°; insolubile tanto a freddo che a caldo in acqua e negli idrati alcalini, facilmente solubile nei solventi organici più comuni. Insolubile in acido cloridrico diluito e concentrato; in acido solforico concentrato si colora in rosso-granato vivo e per aggiunta di acqua si ha un precipitato giallo-chiaro, mentre lo stesso saggio fatto coll'azofenolo di partenza dà un precipitato rosso.

V. *β. naftilazoguaiacolo e solfato dimetilico.*

Gr. 5,50 di β. naftilazoguaiacolo preparato nel modo descritto nella Nota suddetta, vengono sciolti, in un imbuto a rubinetto, in una soluzione di

(1) Berichte, *29*, 2686.

(2) In corso di stampa.

gr. 1 di KOH, ed alla soluzione limpida si aggiungono gr. 3 di solfato dimetilico.

Quando le prime goccie di esso cadono nel liquido si nota una viva colorazione azzurro-viola che subito sparisce mentre la soluzione si riscalda sensibilmente.

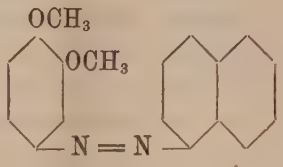
Agitato il miscuglio si forma presto un abbondante precipitato giallo che raccolto, lavato come al solito con soluzione di KOH e con acqua e quindi cristallizzato da alcool, si ottiene subito in bellissimi, lunghi cristalli aghiformi rosso-aranciati che fondono a 103°-105°.

Analisi:

1) Sost. gr. 0,1649; CO_2. gr. 0,4462.
2) Sost. gr. 0,1946; CO_2. gr. 0,5250; H_2O gr. 0,1035.

	Trovato °/₀		Calcolato per $C_{18}H_{16}N_2O_2$
C.	73,74	73,53	73,94
H.	—	5,90	5,47

Il prodotto ottenuto presenta tutti i caratteri dell'etere metilico del β. naftilazoguaiacolo:



È completamente insolubile negli idrati alcalini tanto a caldo che a freddo ed in acqua, facilmente solubile in alcool e nei solventi organici più comuni.

.....

o. ossiazocomposti.

L'eterificazione degli o. ossiazocomposti, come ho già detto, presenta qualche difficoltà che non si ha per i p. ossiazo.

Per evitare perciò l'idrolisi del sale, ho cercato di preparare gli eteri ossidi di alcuni o. ossiazoeugenoli, gentilmente favoritimi dal collega Puxeddu, come di molti altri o. ossiazocomposti che avrò occasione di descrivere nella prossima Nota, facendo la soluzione dell'azocorpo in alcool assoluto e versando questa in una soluzione di alcoolato sodico in piccolo eccesso. Alla soluzione limpida che già a freddo quasi sempre si ottiene, veniva quindi aggiunta, in un imbuto a rubinetto od in una boccia a tappo smerigliato e poi agitando fortemente per qualche tempo, la quantità calcolata di solfato dimetilico.

Talvolta però per accelerare e completare la reazione è necessario riscaldare per qualche ora il miscuglio, dopo di che distillato l'eccesso di alcool il residuo si versa in acqua, si filtra, si lava a lungo con soluzione diluita di potassa e si cristallizza dall'alcool.

Il rendimento, come già ho detto, varia col variare del gruppo azoico copulato col fenolo e dei diversi radicali, positivi o negativi ad essi uniti.

Aggiungerò ancora che di alcuni di questi o. ossiazocomposti, per quanto ne abbia ripetuto la prova, non sono riuscito ad avere gli eteri corrispondenti: sia ciò dovuto alla natura stessa del prodotto [1] od a difficoltà sperimentali è quanto si vedrà meglio nella prossima Nota.

VI. *p. bromobenzolazoeugenolo e solfato dimetilico.*

Gr. 2 di p. bromobenzolazoeugenolo puro vengono sciolti in circa 50 cc. di alcool metilico assoluto e la soluzione ottenuta si unisce a quella, parimenti in alcool assoluto, di 1 grammo circa di sodio.

Si aggiunge quindi la quantità calcolata in piccolo eccesso, di solfato dimetilico e si riscalda per un'ora circa il miscuglio a bagnomaria. Discacciato l'eccesso di alcool e versato il residuo in acqua si ottiene una massa bruna che dopo lavaggio con KOH, cristallizzata dall'alcool fonde a 92°-94°.

Cristallizzato una seconda volta dal benzolo, insieme con dei cristallini netti di p. bromobenzolazoengenolo inalterato, si ha una massa giallo-chiara costituita da minuti cristallini lucenti che fondono a 92°-94°.

Analisi: Sost. gr. 0,3136; CO_2 gr. 0,6480; H_2O gr. 0,1384.

	Trovato °/₀	Calcolato per $C_{17}H_{17}N_2O_2Br$.
C.	56,34	56,50
H.	4,97	4,70

VII. *m. xilolazoeugenol e solfato dimetilico.*

Il prodotto era stato ottenuto nel modo descritto da Oddo e Puxeddu [2] e fondeva a 108°. Disciolto in alcool metilico assoluto si aggiunge alla soluzione un piccolo eccesso, sulla quantità calcolata, di metilato sodico sciolto pure in alcool assoluto; quindi a poco a poco il solfato dimetilico in piccolo eccesso riscaldando leggermente. Si agita ancora per qualche tempo il miscuglio e dopo un'ora circa, distillato l'eccesso di alcool si versa il residuo in acqua.

Si forma un precipitato oleoso, che raccolto, lavato e cristallizzato fonde a 56°.

(1) Vedi Gazz. Chim., XXXVI, (1906), parte II, pag. 1.
(2) Gazz. Chim., XXXVI, II, 34.

Analisi:

Sost. gr. 0,4683; CO_2 gr. 1,2612; H_2O gr. 0,2955.

	Trovato %	Calcolato per $C_{19}H_{22}N_2O_2$
C.	73,43	73,54
H.	7,01	7,09

L'etere metilico dell'm. xilolazoengenol si presenta come una polvere rosso-mattone costituita da minuti cristallini. Agitato con una soluzione di potassa si colora lentamente in rosso a temperatura ordinaria, più rapidamente alla ebollizione. La soluzione ottenuta, filtrata ed acidificata con acido cloridrico diluito si decolora, mentre si ha un leggero precipitato oleoso che per la piccola quantità non potei riconoscere se era o no l'azoeugenolo primitivo.

Chimica. — *Sôpra gli idrati del solfuro di sodio.* Nota di N. Parravano e M. Fornaini, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

Il più conosciuto degli idrati del solfuro di sodio è il noveidrato (1). Si trova fatto cenno anche di idrati con 6, $5\,^1/_2$, 5 e $4\,^1/_2\,H_2O$, ma le notizie che se ne hanno sono molto scarse e spesso contraddittorie.

Finger (2), mettendo a cristallizzare una soluzione di soda per la quale aveva fatto passare idrogeno solforato, ottenne per primo un composto con meno acqua del noveidrato, e ad esso attribuì la composizione dell'esaidrato. Sabatier (3) ripetè la preparazione, ricristallizzando il noveidrato da una soluzione di soda, e chiamò invece pentaidrato il sale ottenuto. In seguito Böttger (4) ha indicato la preparazione del cinqueidrato da una soluzione alcoolica di soda; ma i risultati analitici che egli riporta, come pure quelli che riporta Sabatier, si avvicinano più alla composizione di un $5\,^1/_2$ anzichè a quella del 5 idrato. Göttig (5), che si è occupato per ultimo dei gradi di idratazione del solfuro di sodio, ha asserito l'esistenza di idrati con 6, $5\,^1/_2$ e $5\,H_2O$ ottenibili da soluzioni di soda in alcool di diverse concentrazioni.

Del $4\,^1/_2$ idrato si sa soltanto (6) che si forma per disidratazione del noveidrato nel vuoto sopra acido solforico.

Ultimo nella serie viene il solfuro anidro: il più puro ottenuto è quello di Sabatier che contiene 96,5% di Na_2S.

(1) Dammer II, 2, 148.
(2) Pogg. Ann., *128*, 635.
(3) Ann. Chim. Phys. [5] *22*, 15.
(4) Lieb. Ann. *223*, 335.
(5) Prakt. [2] *34*, 229.
(6) Sabatier, loc. cit.

Appare giustificato perciò il desiderio di accrescere le nostre conoscenze sugli idrati del solfuro di sodio, per poterne anche definire con lo studio sistematico gli stati di equilibrio.

Questo studio sistematico presenta difficoltà che aumentano col crescere della temperatura per l'attacco del vetro da parte del solfuro, il quale attacco può alterare i risultati e renderli poco attendibili; ma le ricerche che per ora esponiamo si limitano ad un intervallo di temperatura in cui questo inconveniente non è a prendersi in considerazione. Noi abbiamo compiuto e riferiamo le ricerche che riguardano i limiti di esistenza e le condizioni di stabilità degli idrati con 9, 6 e $5\,^1/_2\,H_2O$, in un intervallo di temperatura che va da $-10°$ a $+94°$.

Come vedremo, le proprietà di questi idrati, quali si deducono dal diagramma che abbiamo stabilito, oltre a presentare interessanti caratteristiche teoriche, ci indicano i metodi razionali di preparazione degli idrati con 6 e $5\,^1/_2\,H_2O$, e ci dànno anche spiegazione dei risultati differenti dei diversi autori.

$$Na_2S\,.\,9H_2O.$$

Si ottiene in prismi ed ottaedri quadratici voluminosi per cristallizzazione delle soluzioni a temperatura ordinaria. La sua soluzione satura congela a $-10°$ nel crioidrato il quale contiene il 9,34 % di solfuro anidro.

Agitato in termostato con acqua ha dato questa serie di soluzioni sature:

t	Na_2S %
10°	13,36
15	14.36
18	15.30
22	16,20
28	17,73
32	19,09
37	20,98
45	24,19

Le concentrazioni delle soluzioni sono espresse in sale anidro in 100 grammi di soluzione.

Per le determinazioni di solubilità ci siamo serviti di un termostato che poteva mantenersi a temperatura costante per mezzo di un termoregolatore a mercurio. Il termostato era fornito di apparecchio di rotazione per agitare il recipiente con la soluzione. Il sale veniva agitato con acqua dentro pesafiltri tappati con paraffina, oppure in tubi chiusi alla lampada. L'agitazione veniva prolungata per 8-9 ore; dopo 5-6 ore si faceva la prima pipettazione, e successivamente dopo 7-8 ore si esaminavano le altre prove.

Lo zolfo è stato dosato iodometricamente. Il sodio, quando è stato determinato, è stato dosato come solfato. Però, specie nelle determinazioni

di solubilità, il più delle volte abbiamo dosato iodometricamente lo zolfo, e da esso siamo risaliti al solfuro anidro.

Scaldando il noveidrato si ha un liquido che tiene in sospensione una quantità abbondante di cristalli di aspetto diverso da quelli del noveidrato. Per determinare questa temperatura di trasformazione scaldammo il sale in un tubo da saggio a bagno d'acqua. Nel sale erano immersi agitatore e termometro, e durante tutto il riscaldamento per la provetta passava una forte corrente di idrogeno. Il termometro sale continuamente finchè a 48°,9 la salita si arresta. Si vede il sale fondere lentamente mentre sul fondo del liquido si depositano cristalli di aspetto differente. Continuando a scaldare, verso 80° la fusione è completa. Se si lascia raffreddare il sale fuso, il termometro non si ferma più a 48°,9, ma la temperatura può continuare a discendere notevolmente al di sotto. Si ha così un notevole ritardo nella ritrasformazione dell'idrato inferiore stabile alle temperature superiori in quello con $9\,H_2O$ stabile al di sotto di 48°,9. Questo ritardo può essere più o meno rilevante; qualche volta si è spinto fin verso i 42°. L'aggiunta di un cristallino di noveidrato basta però a interrompere lo stato labile di equilibrio: il termometro risale allora rapidamente e resta buon tempo fermo attorno a 47°-48°.

Per stabilire quale fosse il prodotto della trasformazione, si fuse il noveidrato in termostato a temperatura superiore a 49°, e si raccolsero e analizzarono i cristalli risultanti, i quali dimostrarono avere la composizione del $5\,^1/_2$ idrato. Perciò a 48°,9 il noveidrato si trasforma in $5\,^1/_2$ idrato.

$$Na_2S.6H_2O$$

Noi lo abbiamo ottenuto agevolmente nelle due maniere seguenti: da una soluzione di soda in alcool al 75 % facendovi gorgogliare una corrente di idrogeno solforato, con che il liquido si riscalda fin verso 42°-44° e si trasforma in una pappa di fini aghi cristallini splendenti come la seta; oppure ricristallizzando il noveidrato da una soluzione di soda. Nel secondo modo 30 gr. di soda si disciolgono in 100 di acqua; si riscalda la soluzione a 60°-65° e vi si discioglie una discreta quantità di solfuro noveidrato. Si filtra per lana di vetro e si lascia in riposo: quel che cristallizza nella quasi totalità della volte è esaidrato.

È stabile come fase solida al fondo di soluzioni sature da circa 48° in su; al di sotto di 48° si trasforma in noveidrato. Ha dato questa serie di soluzioni sature:

t	Na_2S %
50°	26,70
60	28,10
70	30,22
80	32,95
90	36,42

Le determinazioni di solubilità sono state fatte portando prima l'acqua alla temperatura del termostato, ed aggiungendo quindi ad essa tanto sale che ve ne fosse sempre in quantità sufficiente sul fondo.

Scaldato in tubo da saggio verso 91°,5 si rammollisce in una massa pastosa che non dà una buona aderenza col termometro; in corrispondenza di questa modificazione nell'aspetto del sale si nota un arresto sensibile nell'ascesa della colonna di mercurio del termometro. A questa temperatura perciò l'esaidrato si trasforma.

La massa pastosa risultante è stata succhiata a caldo sopra un cono di platino; i cristalli avuti sono stati asciugati rapidissimamente fra carta ed hanno dimostrato all'analisi la composizione del 5 $^1/_2$ idrato. A 91°,5 l'esaidrato si trasforma quindi in 5 $^1/_2$ idrato.

$$Na_2S.5\,^1/_2H_2O$$

Come l'esaidrato anche il 5 $^1/_2$ idrato lo abbiamo preparato per due vie diverse: da una soluzione di soda in alcool al 95 % facendovi gorgogliare idrogeno solforato, e ricristallizzando il noveidrato da una soluzione di soda. Questa però viene scaldata fin verso i 100° e in essa si discioglie una quantità di noveidrato molto maggiore di quando si prepara l'esaidrato. Perciò ricristallizzando il noveidrato da una soluzione di soda possono aversi entrambi gli idrati con 6 e con 5 $^1/_2H_2O$; il formarsi dell'uno o dell'altro dipende dalla concentrazione della soluzione di solfuro che si fa cristallizzare: la soluzione più concentrata separa il 5 $^1/_2$ idrato. Vedremo che la posizione relativa di questi due idrati nel diagramma ci dà ragione perfettamente di questo comportamento.

Il 5 $^1/_2$ idrato è in aghi allungati trasparenti. Essi diventano però facilmente opachi non appena tirati fuori dalle acque madri.

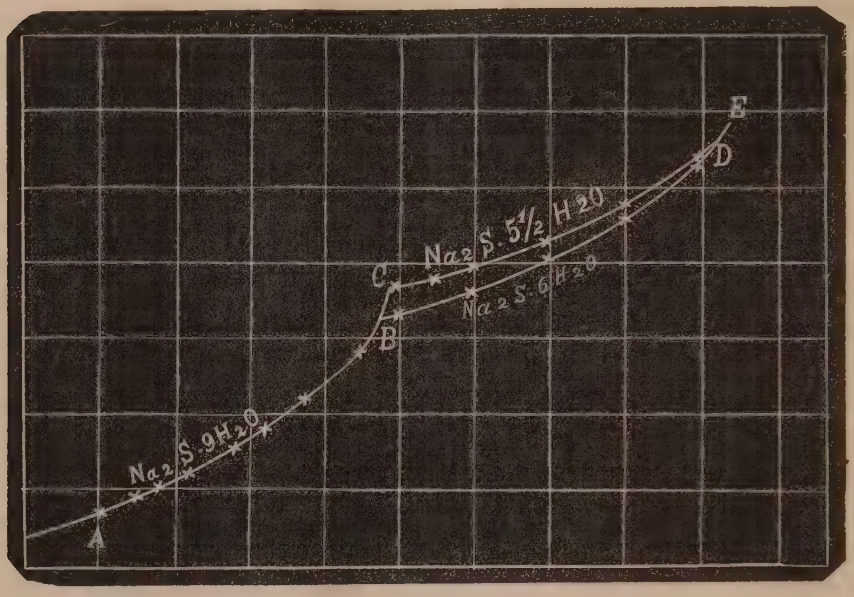
Le determinazioni di solubilità sono state fatte o agitando in termostato il noveidrato, il quale, come si è visto, a 48°,9 si trasforma in 5 $^1/_2$ idrato, oppure, come per l'esaidrato, portando prima l'acqua alla temperatura del termostato, e poi aggiungendovi tanto sale che ne rimanesse sempre a sufficienza indisciolto.

t	Na_2S %
50°	28,48
55	29,27
60	29,92
70	31,38
80	33,95
90	37,20

Il limite superiore di esistenza del 5 $^1/_2$ idrato è 94°,0. Riscaldato come i precedenti in una provetta in corrente di idrogeno a 94° il termometro che vi è immerso si arresta, mentre il sale, fino allora secco, assume l'aspetto

di una massa pastosa. Questa è stata succhiata a caldo nel solito modo, ed i cristallini risultanti hanno dimostrato la composizione del 5 idrato. Perciò verso i 94° il 5 $^1/_2$ si trasforma in 5 idrato.

Le determinazioni di solubilità sopra riportate ci permettono di stabilire il seguente diagramma:



Il noveidrato può esistere come fase solida al fondo di soluzioni sature da — 10° a + 48°,9. A questa temperatura, in C, la curva del 5 $^1/_2$ taglia quella del noveidrato; e infatti il noveidrato a 48°,9 si trasforma in 5 $^1/_2$ idrato. Però a una temperatura di poco inferiore, e cioè verso i 48°, in B, anche la curva del 6 taglia quella del 9 idrato; e quindi il noveidrato quando viene scaldato, anzichè a 48°,9 in 5 $^1/_2$ idrato, dovrebbe trasformarsi verso i 48° in esaidrato. Questa trasformazione invece non si verifica, ed il solfuro di sodio noveidrato offre perciò un esempio di ritardo in una trasformazione che si compie con assorbimento di calore.

Sono molto rari i casi di ritardo in trasformazioni di questo genere: non se ne conoscono nella fusione di composti omogenei, e se ne ha solo qualche esempio nelle trasformazioni di alcuni idrati più ricchi in altri più poveri di acqua. Il solfato di torio noveidrato (1) e il solfato uranoso ottoidrato (2) possono esistere in equilibrio labile rispetto a idrati inferiori per un esteso intervallo di temperatura; e gli idrati $CaCl_2 . 6H_2O$, $Na_2CO_3 .$

(1) Roozeboom, Zeit. Phys. Ch. *5*, 198.
(2) Giolitti, Gazz. Chim., *35*, II, 162.

$10\,H_2O$, $Na_2SO_4 . 10\,H_2O$ (1), poco prima del punto di fusione, dovrebbero scindersi in un idrato meno ricco di acqua e soluzione, ma per il ritardo che può subire questa trasformazione si riesce ad osservare il punto di fusione normale di essi. Parimenti il solfuro di sodio noveidrato, poco prima del punto di trasformazione in $5\,^1/_2$-idrato dovrebbe scindersi in esaidrato e soluzione; ma, per il ritardo che subisce questa trasformazione, si riesce ad osservare l'altra in $5\,^1/_2$-idrato. Il ritardo si estende per circa un grado da 48° a 48°,9 lungo il tratto BC, e perciò i limiti dell'esistenza stabile del noveidrato sono inferiormente il punto crioidratico a — 10°, e superiormente 48°: da 48° a 48°,9 il noveidrato è labile rispetto all'esaidrato.

La curva dell'esaidrato è nel diagramma inferiore a quella del $5\,^1/_2$ idrato: perciò il primo è stabile fra 48° e 91°,5, e il secondo è labile da 48°,9 a 91°,5, e solo da 91°,5 a 94°,0 rappresenta la forma stabile. Però anche da 48°,9 a 91°,5 non può dirsi che il $5\,^1/_2$-idrato sia propriamente labile di fronte al 6-idrato, data la differenza di solubilità abbastanza piccola, e dato il fatto che nelle determinazioni di solubilità il $5\,^1/_2$ idrato non si è mai alterato.

Il decorso molto avvicinato delle due curve per un lungo intervallo di temperatura porta con sè che in questo intervallo dalle soluzioni di solfuro può separarsi o l'uno o l'altro dei due idrati, e per determinare la precipitazione separata di ciascuno di essi occorre aver riguardo alla soprasaturazione che provoca la cristallizzazione dell'idrato più solubile. Infatti noi abbiamo preparato gli idrati con 6 e $5\,^1/_2\,H_2O$ allo stesso modo, ricristallizzando cioè il noveidrato da una soluzione di soda. Per avere l'uno o l'altro abbiamo solo variato la concentrazione della soluzione; dalla soluzione più concentrata si separa il $5\,^1/_2$-idrato che è il più solubile.

Si spiega perciò a questo modo perchè Finger e Sabatier, facendo cristallizzare il solfuro da una soluzione di soda, giunsero a risultati diversi: le soluzioni che essi misero a cristallizzare erano diversamente concentrate e fornirono quindi all'uno il 6 idrato, e all'altro un composto che egli chiama cinqueidrato, ma del quale già in principio abbiamo fatto notare che le percentuali analitiche si avvicinano di preferenza alla composizione del $5\,^1/_2$-idrato.

(1) Roozeboom, Rec. Pays Bas, VIII, 1; V. anche Z. Phys. Ch. *4*, 36 e 40.

Embriologia vegetale. — *Sul Sechium edule Sw.* Nota del prof. B. Longo, presentata dal Socio R. Pirotta.

Studiando le *Cucurbitaceae* la mia attenzione fu richiamata dal *Sechium edule* Sw., che, come è noto, presenta il fatto interessante della germinazione del seme nel frutto. Però la scarsità del materiale che avevo a mia disposizione non mi permise, come era mio desiderio, di studiarne allora l'embriogenia. Soltanto l'anno scorso mi fu possibile di fissare il materiale occorrente in tutti gli stadî di sviluppo, giacchè la fioritura e la fruttificazione di questa pianta furono, nell'autunno, molto abbondanti nel R. Orto Botanico di Roma.

L'ovario del *Sechium edule* Sw. è uniloculare e contiene un solo ovulo, che pende dall'alto della cavità ovarica e la riempie completamente. L'ovulo è costituito come quello delle altre *Cucurbitaceae*: è, cioè, anatropo, fornito di due tegumenti, dei quali l'esterno è molto più sviluppato e la nucella ha forma di fiasco. Inoltre il sacco embrionale è molto piccolo relativamente alla nucella e trovasi situato alla base del collo nucellare; nelle sinergidi è ben manifesto l'apparato filamentoso (*Fadenapparat*) dello Schacht [1].

Avvenuta la fecondazione e mentre l'embrione si va sviluppando, non si osserva nessun accenno nel tegumento esterno a lignificazioni, ispessimenti ecc., a nessuna di quelle modificazioni di struttura insomma che generalmente avvengono più o meno e che conducono alla differenziazione del tegumento seminale. Nel caso del *Sechium edule* Sw. il tegumento esterno non modifica la sua struttura, ma soltanto si accresce notevolmente, come l'embrione va continuamente riempiendosi di amido, mentre i suoi fasci vascolari vanno sempre più sviluppandosi.

A completo sviluppo dell'embrione l'endosperma è stato interamente digerito e non rimane, come unica traccia di esso, che un sottilissimo velo, senza struttura, tra i cotiledoni. Non si trova dunque nel *Sechium edule* Sw. quella serie di cellule addossate internamente ai resti della nucella e rappresentante appunto l'endosperma non digerito, che io avevo osservato nelle *Cucurbita* [2] e che il Guignard, generalizzando osservazioni sue e di altri, riteneva generale per tutte le *Cucurbitaceae* [3]. Anche la nucella è quasi

(1) Schacht H., *Neue Untersuchungen über die Befruchtung von Gladiolus segetum.* Botan. Zeit., 16 Jahrg. (1858), tav. III, fig. 15.

(2) Longo B., *Osservazioni e ricerche sulla nutrizione dell'embrione vegetale.* Ann. di Bot., vol. II (1905), pag. 384.

(3) Guignard L., *Recherches sur le développement de la graine et en particulier du tégument seminal.* Journ. de Bot., t. VII (1893), pagg. 306-307.

completamente riassorbita, di essa si osserva ancora soltanto una sottile pellicola che si può tuttavia rendere manifesta in qualsiasi stadio mediante colorazione con *Sudan III*, che colora la sottile cuticola delle cellule epidermiche nucellari. Del tegumento interno non si osserva più traccia. Neppure in questo stadio troviamo modificata la struttura del tegumento esterno: esso è divenuto molto spesso, ma si presenta tuttora costituito da un parenchima omogeneo, ricco di amido e abbondantemente innervato. Esso è inoltre strettamente aderente al pericarpio e le sue cellule epidermiche, come quelle del pericarpio con le quali è in contatto, non presentano cuticola. Anche il parenchima del pericarpio è abbastanza fornito di amido.

Mi sorprende di trovare scritto dal Cogniaux che il seme del *Sechium* sarebbe fornito di *testa lignosa* (1), ciò che è evidentemente in completo disaccordo con quanto ho osservato e su esposto.

Precipua funzione del tegumento nel seme del *Sechium edule* Sw. non è evidentemente quella di protezione, bensì quella di immagazzinamento di materiali nutritizi: ed infatti i materiali che si sono accumulati nelle sue cellule, come quelli accumulati nelle cellule del pericarpio, vengono utilizzati dall'embrione nella germinazione.

L'embrione continua il suo sviluppo e germina nell'interno del frutto: nel suo accrescimento rompe da prima lungo il margine il tegumento seminale e con i suoi grossi cotiledoni penetra in parte anche nel pericarpio; poi, in seguito ad un notevole allungamento dei suoi cotiledoni, fuoresce con parte di essi dalla regione apicale del frutto. I cotiledoni, molto larghi, spessi, carnosi, sono straordinariamente ricchi di amido e inverdiscono nella porzione che fuoresce dal frutto. In corrispondenza alla superficie dorsale (morfologicamente pagina inferiore) di essi non si osservano stomi nè nella parte fuoruscita nè in quella rimasta nell'interno del frutto, nella quale le cellule epidermiche sono più piccole e molto ricche di contenuto plasmatico. Stomi si osservano invece su tutta la superficie ventrale (morfologicamente pagina superiore); essi sono più numerosi nella porzione contenuta nel frutto che non in quella fuoruscita, inoltre gli stomi di queste due porzioni differiscono anche per la forma. Nella porzione dei cotiledoni racchiusa nel frutto essi si presentano generalmente a contorno più o meno circolare e con ostiolo anch'esso più o meno circolare (fig. 1), mentre quelli della porzione esterna sono generalmente allungati e con ostiolo della stessa forma (fig. 2); inoltre in questa parte dei cotiledoni le cellule epidermiche sono più grandi che non nell'altra. È da notarsi ancora che tutte le cellule epidermiche dei cotiledoni non presentano manifesta una cuticola, ad eccezione di quelle stomatiche. Nel caso del *Sechium edule* Sw. non si osserva dunque sia per la distri-

(1) Cogniaux A., *Cucurbitaceae*, (1878), in Martius (De) C. F. Ph., *Flora Brasiliensis*, vol. VI, pars IV, pag. 110.

buzione degli stomi, sia per quanto riguarda la cuticula delle cellule epidermiche, quella differenziazione così netta osservata dallo Schlickum in quelle

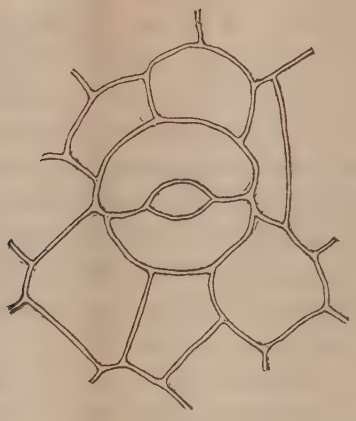


Fig. 1 (ingr. 475).

Monocotiledoni nelle quali il cotiledone si differenzia in una regione basi-

Fig. 2 (ingr. 475).

lare, che assorbe l'endosperma, ed in una regione terminale clorofilliana, la quale soltanto è provveduta di stomi e di cuticola (1).

(1) Schlickum A., *Morphologischer und anatomischer Vergleich der Cotyledonen und ersten Laubblälter der Keimpflanzen der Monocotyledonen* (Dissert.). Marburg, 1895.

Chimica. — *Ricerche sulla catalasi. Sull'antagonismo tra catalasi e perossidasi* (1). Nota del dott. Amedeo Herliztka, presentata dal Socio A. Mosso.

È noto che lo Shaffer (2) ammette, che la catalasi agisce come moderatore delle ossidazioni, in quanto scinde i perossidi, mettendo in libertà l'ossigeno molecolare inattivo. Si dovrebbe quindi — se questa dottrina ha valore — poter osservare un antagonismo tra la catalasi e le perossidasi, le quali, scindendo l'acqua ossigenata e i perossidi in genere, mettono in libertà ossigeno attivo atomico. In un lavoro recente Walter Ewald (3) viene a conclusioni affatto diverse: secondo questo autore, la catalasi avrebbe la funzione di scindere l'ossiemoglobina, facilitando così la respirazione dei tessuti. Due ordini di esperimenti soprattutto adduce l'Ewald a sostegno della sua tesi.

Aggiungendo cianuro potassico a sangue diluito, si distrugge, o almeno si diminuisce, l'azione della catalasi del sangue (emasi); in tali condizioni si osserverebbe, secondo l'Ewald, che la riduzione della ossiemoglobina per opera del solfuro di ammonio è più lenta, che senza l'aggiunta del cianuro.

Il secondo esperimento consiste nel riscaldare il sangue alla temperatura di 65° per un tempo piuttosto lungo, allo scopo di distruggere la catalasi: nel liquido rimane ancora ossiemoglobina, la quale per aggiunta di solfuro di ammonio si riduce molto lentamente; la riduzione avverrebbe — secondo l'autore — più rapidamente, aggiungendo una soluzione di catalasi, ottenuta per trattamento del sangue laccato con alcool.

L'anno passato io ho pubblicato alcune ricerche (4), dalle quali io concludeva, che la scissione dell'acqua ossigenata, in presenza di catalasi, è indipendente dalla pressione parziale dell'ossigeno. Questi resultati contradicono alle conclusioni dell'Ewald, in quanto la dissociazione dell'ossiemoglobina è un fenomeno eminentemente legato alla pressione parziale dell'ossigeno, di cui è una funzione il rapporto esistente tra ossiemoglobina ed emoglobina ridotta. Se dunque le mie conclusioni e quelle dell'Ewald fossero esatte, si dovrebbe ammettere, che la catalasi è capace di aumentare la velocità di due reazioni chimiche di natura diversa, l'una indipendente, l'altra in funzione della pressione parziale dell'ossigeno, l'una irreversibile,

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di fisiologia di Torino.

(2) American Journal of Physiology, vol. XIV, pp. 299-312, 1905.

(3) Pflüger's Archiv Bd. 116, S. 334-346, 1907.

(4) Rend. R. Accad. Lincei. Classe sc. fisiche, mat. e nat.. vol. XV, 2° sem., serie 5ª, pp. 333-341.

l'altra reversibile. Ciò contrasterebbe con quanto noi sappiamo intorno ai fermenti ed alla loro specificità, e sarebbe questo il primo caso di un fermento, che agisca su due reazioni chimiche di natura diversa.

Per chiarire questo punto ho voluto esaminare più minutamente il lavoro dell'Ewald.

Alle sue conclusioni si possono anzitutto opporre alcune obbiezioni:

1. Il cianuro di potassio agisce non solo sulla catalasi, ma anche su altri fermenti esistenti nel sangue.

2. Questi fermenti precipitano insieme alla catalasi, aggiungendo l'alcool al sangue. Il precipitato così ottenuto contiene poi anche molte altre sostanze, che potrebbero agire da riduttori sull'ossiemoglobina.

3. Nel riscaldamento a 65° anche altri fermenti oltre alla catalasi vengono distrutti, tutta la composizione fisico-chimica del sangue viene alterata e neppure l'emoglobina rimane intatta.

4. La riduzione dell'ossiemoglobina per opera del solfuro d'ammonio è un processo diverso dalla dissociazione senza la presenza di riduttori.

Per queste considerazioni, anche se gli esperimenti dell'Ewald fossero del tutto indiscutibili, essi non dimostrerebbero ancora per nulla l'azione della catalasi sulla dissociazione dell'ossiemoglobina. Ma io ho voluto controllare i suoi esperimenti, ripetendoli nella stesse condizioni o in condizioni lievemente mutate.

Mi sono trovato però di fronte a una difficoltà. L'Ewald confronta il tempo impiegato dalla soluzione di sangue a ridursi nelle varie condizioni. Generalmente egli fa tre letture, agitando tra l'una e l'altra la soluzione per arterializzarla, e ottiene valori abbastanza concordanti, ma non identici. Ripetendo i suoi esperimenti, mi colpì il fatto, che, agitando la stessa soluzione più volte, varia di molto il tempo di riduzione; e così pure, prendendo più campioni della stessa soluzione, sia essa di sangue, sia di emoglobina cristallizzata, i valori variano grandemente. Valgano come esempio i dati seguenti:

Soluzione di sangue di coniglio cmc. 5 + acqua distillata cmc. 0,25 + solfuro di ammonio cmc. 1.

L'ossiemoglobina si riduce in 10′,45″; si agita il liquido e si rifà la determinazione.

Ora la riduzione si fa in: 7′,55″ si agita di nuovo;
" " 8′,10″ " "
" " 5′,31″

Un secondo campione della stessa soluzione si riduce in 8′,47″.

Soluzione di emoglobina di cavallo cristallizzata, agitata con aria, cmc. 5 + 0,25 cmc. di acqua distillata + 0,5 cmc. di solfuro d'ammonio:

1ª lettura: si riduce in 3′,0″ si agita.
2ª " " " 1′,40″ "
3ª " " " 4′,00″ "
4ª " " " 12′,10″ "

Un altro campione della stessa soluzione, trattata prima con una corrente di ossigeno, si riduce nelle stesse condizioni della soluzione precedente:

1ª lettura:	in	4′,25″	si agita con aria
2ª »	» . . .	1′,43″	» »
3ª »	» . . .	2′,38″	si fa passare ossigeno
4ª »	non è ancora ridotta in	11′,0″	

Solo facendo passare a lungo una corrente di ossigeno, ho potuto ottenere valori, che non variassero tra loro più del 20 %. Non so quindi comprendere i valori dati dall'Ewald, ed in ogni modo le differenze da lui trovate nei vari casi, non superano l'errore inerente al metodo.

Ciò del resto era prevedibile, perchè evidentemente a seconda della durata dell'agitazione e della concentrazione dell'ossigeno, la quantità di ossiemoglobina e quindi il tempo di riduzione, debbono variare.

Ho voluto ripetere gli esperimenti di Ewald con soluzioni trattate a lungo con ossigeno puro, ed ho in primo luogo confrontato il tempo di riduzione della soluzione di sangue con e senza l'aggiunta di cianuro di potassio. Ecco qualche valore:

Il sangue diluito, al quale si aggiunge 1 cmc. di solfuro di ammonio su 5 cmc. di soluzione di sangue, si riduce:

Con aggiunta di 0,25 cmc. di acqua		Con aggiunta di 0,25 cmc di soluzione di cianuro di potassio 1 %	
1°	8′,47″	1°	8′,31″
2°	10′,30″	2°	8′,4″

La concentrazione del cianuro era nei miei esperimenti uguale a quella delle ricerche di Ewald.

Gli esperimenti con aggiunta di catalasi, furono da me fatti su una soluzione di emoglobina cristallizzata da circa un anno e priva essa stessa completamente di potere catalasico. La catalasi adoperata era preparata dal fegato per ripetute precipitazioni con alcool e, quantunque adoperassi una soluzione diluitissima, e quindi poverissima di sostanze solide, aveva un potere catalasico grandissimo: diluita con un eguale volume di acqua presentava ancora un valore di $K_1 = 1{,}954$ (1); in questo modo operai su emoglobina non alterata dal calore e con una soluzione di catalasi, che non conteneva altre sostanze in quantità rilevabile, e non era in ogni modo di origine ematica.

Ecco alcuni valori che dimostrano, come l'aggiunta di catalasi non permetta di osservare l'acceleramento della riduzione.

(1) $$K_1 = K \frac{\text{vol. sol. } H_2O_2}{\text{vol. sol. fermento}} = K \frac{100}{1} \; ; \quad K = \frac{1}{t_1 - t_2} \log \frac{C}{C_1}$$

Soluzione di emoglobina cmc. 5 + 0,5 cmc. di soluzione di solfuro d'ammonio si riduce con aggiunta di cmc. 0,25 di

Acqua	Soluzione di catalasi
1° in 5′,35″	1° in 6′,50″
2° in 6′,30″	2° in 7′,5″

I risultati ottenuti, ripetendo ambedue le sue esperienze, male si accordano con le conclusioni dell'Ewald, le quali sono certamente da attribuirsi alla fallacia del metodo adoperato. Ad ogni modo da quanto ho esposto si può concludere, che non è affatto dimostrata un' azione della catalasi sulla dissociazione dell'ossiemoglobina. Anzi sembrerebbe dimostrata l'indipendenza del processo stesso dalla presenza della catalasi, se fosse lecito trarre una conclusione qualsiasi da un metodo così infido.

Del resto l'ipotesi, che la catalasi avesse un'azione sulla dissociazione dell'ossiemoglobina, era stata per me il movente, per compiere le ricerche citate, sull'azione della pressione parziale dell'ossigeno nella scissione dell'acqua ossigenata in presenza di catalasi. Ma di fronte ai resultali ottenuti, ho dovuto lasciar cadere questa ipotesi, perchè infondata.

Ritornando ora alla dottrina di Shaffer, ricorderò, che egli si basa sul fatto, che l'ossidazione della xantina e di alcune altre sostanze, per opera dell'acqua ossigenata, è ostacolata per la presenza della catalasi.

Per controllare l'attendibilità di questa dottrina, ho voluto vedere se esiste qualche rapporto tra l'azione della catalasi e quella della perossidasi, cioè, se questi due fermenti elidono in qualche modo l'azione l'uno dell'altro, o più precisamente, se la catalasi impedisce l'azione della perossidasi.

A questo scopo ho voluto studiare, se l'ossidazione della resina di guaiaco, per opera dell'acqua ossigenata in presenza di emoglobina, è ostacolata dalla presenza contemporanea della catalasi.

Alcuni esperimenti preliminari mi dimostrarono, che l'ossidazione della resina di guaiaco avviene più lentamente e meno intensamente, quando all'acqua ossigenata si aggiunge, oltre ad emoglobina, o a un metallo colloidale (p. es. argento) preparato col metodo di Bredig, anche una soluzione di catalasi epatica, di quanto avviene senza l'aggiunta di quest'ultima. Nel primo caso non si ottiene generalmente una colorazione nettamente azzurra, ma solo verde.

Sperai poi di poter fare ricerche quantitative, servendomi della comparsa del colore azzurro, in una serie di prove, fatte con varia concentrazione di fermento, ma mi dovetti convincere, che valori esatti non si possono ottenere, perchè è difficile stabilire dove comincia la colorazione. Ciò nondimeno ho potuto avere resultati di significato ben netto.

Le ricerche furono fatte prepando varie serie di 11 tubi ciascuna. In tutti i tubi vengono messe cinque goccie della soluzione alcoolica di resina di

guaiaco. Questa soluzione è fatta, estraendo prima la resina con cloroformio, e sciogliendo poi in alcool il residuo secco di tale estratto. Inoltre si mettono in tutti i tubi della stessa serie 10 goccie di una stessa soluzione di catalasi; la concentrazione della catalasi varia da serie a serie. In una serie, invece della catalasi, si mettono 10 goccie di acqua. In ogni serie si mettono negli 11 tubi progressivamente da 0 a 10 goccie di una soluzione di emoglobina, cristallizzata da un anno circa e affatto priva di azione catalasica. Infine si aggiungono in tutti i tubi 10 cmc. della stessa soluzione di acqua ossigenata. Così si ottengono rapporti diversi tra emoglobina e catalasi, restando invariate le altre condizioni. Variando poi da esperimento ad esperimento la concentrazione dell'acqua ossigenata, si esamina anche l'importanza di questo fattore.

Riporto qui i resultati di un primo esperimento. La concentrazione dell'acqua ossigenata (fatta con peridrol Merck) è di 1,055 %. Si preparano sei serie di tubi contenenti le seguenti soluzioni di catalasi: soluzione A; A 1 + acqua 1; A 1 + acqua 2; A 1 + acqua 3; A 1 + acqua 7; acqua sola.

Il valore di K_1 per la soluzione di catalasi più diluita è 0,5296. Ecco i risultati per le varie serie; i tubi sono designati con numeri che indicano il numero delle gocce di emoglobina contenute:

Catalasi A. — Tutti i tubi sono uniformemente di color verde, poco intenso, compreso il tubo non contenente affatto emoglobina: lo sviluppo dell'ossigeno è stato rapidissimo e intensissimo.

» A 1 + acqua 1. — Il tubo 0 non cambia colore, quelli da 1 a 5 lievemente verdi; da 6 a 10 verde più intenso, ma meno che nella serie precedente.

» A 1 + acqua 2. — I tubi 0 e 1 non sono colorati; da 2 a 5 leggermente verdi; da 6 a 10 un po' più verdi, ma meno che nelle serie precedenti.

» A 1 + acqua 3. — I tubi da 0 a 4 non cambiano colore; da 5 a 10 leggermente verde senza differenze notevoli da tubo a tubo.

» A 1 + acqua 7. — I tubi da 0 a 3 non cambiano colore; da 4 a 10 progressivamente più verde, sempre leggermente, ma più intenso che nella serie precedente.

Senza catalasi. — Nel tubo 2 comincia la colorazione azzurro-chiaro; in quello 5 l'azzurro si fa più intenso e cresce fino a 10.

Questo esperimento dimostra una evidente azione inibitrice dell'ossidazione della resina di guaiaco, per le soluzioni più diluite di catalasi, e sopratutto per la soluzione A 1 + 3 acqua, meno per la soluzione più diluita o per quelle più concentrate. Per le soluzioni molto concentrate tale azione non appare affatto, anzi vediamo, che, anche senza l'emoglobina, si ha colo-

razione verde con la soluzione concentratissima. Questo fatto si può spiegare, o ammettendo, che la soluzione di catalasi abbia anche azione perossidasica, o pensando che la resina di guaiaco possa diventar azzurra anche senza la presenza di ossigeno attivo, da sola per una forte concentrazione di ossigeno molecolare. La prima ipotesi non regge, perchè aggiungendo la catalasi alla resina di guaiaco in presenza di essenza vecchia di trementina, non si ha la colorazione azzurra e perchè questa non compare neppure, adoperando soluzioni più diluite di acqua ossigenata. Inoltre la colorazione non è mai con la catalasi nettamente azzurra, ma solo verde. Noi dobbiamo quindi ammettere, che lo sviluppo tumultuoso di ossigeno inattivo, e quindi la sua concentrazione molto elevata, bastano ad ossidare, se pure molto poco energicamente, la resina di guaiaco.

È chiaro dunque, che con la soluzione più concentrata di catalasi non si può osservare una azione inibitrice sulla funzione perossidasica, quando troppo intensa è la scissione dell'acqua ossigenata. D'altra parte però si vede, come sotto una certa concentrazione della catalasi l'azione inibitrice si vada affievolendo.

Per vedere però meglio questa azione inibitrice, bisogna adoperare soluzioni più diluite di acqua ossigenata, per avere una concentrazione minore di ossigeno. Così ecco alcune serie di osservazioni fatte con una soluzione di acqua ossigenata al 0,227 %:

Catalasi A. — I tubi 0-2 non sono colorati; nel tubo 3 la colorazione verde è dubbia; nel 4 è certa ma debolissima; da 5 a 10 debolmente verde, meno intensa, che nel tubo 2 senza catalasi.

» A 1 + acqua 1. — I tubi 0-4 non sono colorati; 5 e 6 leggerissimamente verdi; 7-10 debolmente verdi, meno del tubo 2 senza catalasi.

» A 1 + acqua 3. — Da 0 a 3 non colorati; da 4 a 10 debolmente verdi, meno del tubo 2 senza catalasi.

» A 1 + acqua 7. — Da 0 a 2 non colorati; da 3 a 5 debolmente verdi; da 6 a 8 verde non intenso (come tubo 2 senza catalasi), 9 e 10 verde abbastanza intenso (circa come tubo 4 senza catalasi).

Senza catalasi. — Tubo 1 non colorato, 2 verde non intenso; da 3 a 10 va aumentando la colorazione, sempre con tendenza all'azzurro, che manca invece nelle serie precedenti. Il tubo 10 è nettamente azzurro.

Per la catalasi A 1 + acqua 3 fu determinato il valore di $K_1 = 1{,}954$. Dai dati riferiti, ai quali corrispondono esattamente quelli delle altre prove ripetute nelle stesse circostanze, si vede, come, diminuendo la concentrazione della catalasi, l'ossidazione della resina di guaiaco avviene con una concen-

trazione minore di emoglobina e si compia con maggiore intensità, che non in presenza di soluzioni più concentrate di catalasi. Solo per soluzioni concentratissime, si vede anche qui una maggiore facilità di ossidazione della resina, dovuta evidentemente alla maggior concentrazione di ossigeno.

Anche adoperando argento colloidale, invece di emoglobina, i resultati sono gli stessi, sebbene meno evidenti, perchè l'argento ha anche azione catalasica notevole.

Concludendo possiamo dire, che esiste un antagonismo tra l'azione della catalasi e quella dell'emoglobina, o in genere delle perossidasi, rispetto alla ossidazione della resina di guaiaco per opera dei perossidi, cioè rispetto alla formazione di ossigeno attivo. Quanto maggiore — entro certi limiti — è la concentrazione della catalasi, tanto maggiore deve essere anche quella della perossidasi, per ottenere l'ossidazione. Questa è la dimostrazione diretta dell'azione protettiva che la catalasi esercita di fronte alla perossidasi, distruggendo e rendendo innocui i perossidi nell'organismo.

Fisiologia. — *Sulla fisiologia del cuore dei pesci Teleostei* (1). Nota di WILHELMINA KOLFF, presentata dal Socio L. LUCIANI.

Sono relativamente poco numerose e sparse le notizie che noi possediamo sulla fisiologia del cuore nella classe dei pesci, epperò ho creduto opera utile istituire su quest'oggetto in alcuni Teleostei d'acqua dolce (*Barbus fluviatilis*, *Telestes muticellus*, *Anguilla vulgaris*) una serie sistematica di ricerche sperimentali le quali riguardano: 1° l'attività normale del cuore ed i meccanismi sussidiarî della propulsione del sangue; 2° la registrazione grafica dei movimenti del cuore e l'analisi dei loro principali caratteri; 3° i riflessi cardiaci; 4° l'azione del vago sul cuore; 5° gli effetti delle modificazioni della temperatura ambiente sull'attività cardiaca. Comunicherò nella presente Nota i risultati sintetici di queste ricerche: l'esposizione particolareggiata di esse sarà pubblicata tra breve.

1°. *L'attività normale del cuore ed i meccanismi sussidiarii della propulsione del sangue.* — Le condizioni circolatorie del sangue nei pesci sono specialissime. Come è noto, il cuore è composto di un ventricolo unico e di una unica orecchietta; ed anche il circolo del sangue è unico perchè la rete capillare branchiale respiratoria è intercalata direttamente tra il cuore e l'aorta discendente o dorsale che irrora tutto il corpo di sangue arterioso. La posizione e l'entità di questa rete capillare costituiscono una condizione particolarmente sfavorevole per l'esplicazione dell'attività cardiaca. Infatti la presenza di un'estesa rete capillare subito al principio del circolo

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisiologia della R. Università di Roma.

sanguigno deve di certo rallentare notevolmente l'impeto del sangue ed attenuare di molto la pressione che potesse avere appena uscito dal cuore. Ma poi è anche probabile che quest'impeto e questa pressione non siano molto energici perchè la delicatezza degli endotelii capillari non reggerebbe nè all'uno nè all'altra. Ne viene di conseguenza che già a priori possiamo ritenere che nei pesci la propulsione circolatoria non può essere molto energica e che, comunque, essa non debba dipendere che in piccola parte dall'attività cardiaca. Infatti molte osservazioni militano a favore di questa tesi. Il ventricolo del cuore è nei Teleostei relativamente piccolo e debole (Brünings 1899); al microscopio non si osserva, come pure rilevò Brünings, nelle condizioni normali un polso arterioso nei vasi periferici. La pressione sotto la quale il sangue si trova nell'alveo circolatorio è tanto esigua che quando si tiene un pesce verticale colla testa in basso, il seno venoso e l'orecchietta del cuore si gonfiano oltremodo ed il cuore non è più capace a vuotarsi (Hill 1898). Quando in questa condizione si taglia la coda al pesce non si vede uscire neppure una goccia di sangue (Brünings 1899). Ciò stabilito resta il problema da quali forze sussidiarie il sangue circolante è mosso. Già alcuni autori hanno raccolto osservazioni in proposito. Schönlein (1896) rileva che nei selacei esiste una pressione negativa nella cavità pericardica, pressione negativa la quale è aumentata notevolmente durante ogni sistole ventricolare per la diminuzione di volume del cuore che vi corrisponde, e perchè il foglietto parietale del pericardio è formato da una membrana rigida intimamente attaccata agli organi circostanti al cuore, sicchè funge da parete fissa. Per queste disposizioni il sangue venoso viene aspirato continuamente e con ritmici acceleramenti nel seno venoso e nell'orecchietta del cuore. Queste disposizioni speciali che favoriscono la circolazione venosa vennero trovate da Brünings quasi identiche anche nei teleostei. Egli nega però che in questi esista una pressione negativa all'infuori della durata della sistole, ed attribuisce al cuore chiuso nella cavità pericardica, le funzioni di una pompa aspirante e premente. Al bulbo aortico, organo non contrattile ma eminentemente elastico compete la funzione di attenuare l'impeto delle ondate sistoliche e di mantenere nell'aorta ascendente o ventrale e nelle arterie branchiali una pressione moderata ed eguale ed una corrente continua. Grande importanza per la propulsione del sangue hanno poi anche i movimenti respiratorî. Già Brünings rilevò che durante l'ispirazione la cavità del pericardio aumenta; la pressione negativa che vi esiste cresce quindi, e con essa l'aspirazione del sangue venoso. Schönlein che registrò le oscillazioni della pressione sanguigna in diversi vasi di alcuni selacei (Raja, Torpedo, Scyllium) vide un innalzamento della pressione ad ogni aspirazione: non potè constatare alcun effetto dell'inspirazione. Finalmente tutti gli autori attribuiscono anche nei pesci grande importanza per la propulsione del sangue alle contrazioni muscolari nei movimenti del corpo.

Nelle specie sulle quali io ho esperimentato potei confermare in parte le vedute degli autori precedenti, ed aggiungere qualche ulteriore notizia. Innanzi tutto confermai nei barbi e nei telestes l'esistenza di una pressione negativa; nelle condizioni normali il cuore riempie quasi tutta la cavità del pericardio: appena inciso questo, esso si rimpiccolisce tanto da non occupare che una parte assai minore di essa. Siccome poi in queste specie il foglietto parietale del pericardio è costituito da una membrana rigida ed attaccata intimamente agli organi circostanti, anche qui deve aver luogo ad ogni sistole un maggiore abbassamento della pressione pericardica. Nelle anguille invece i foglietti parietale e viscerale sono riuniti da fasci connettivali ed il pericardio stesso non è tanto teso, sicchè non pare che qui si verifichino condizioni identiche. Per quel che riguarda l'influenza dei movimenti respiratorii sulla propulsione del sangue, potei dimostrare una triplice azione di essi. Innanzi tutto ha luogo ad ogni movimento ispiratorio un allargamento della cavità pericardica per il raddrizzamento del cingolo scapolare. Questo fatto si può dimostrare eseguendo una limitatissima incisione longitudinale nel pericardio messo allo scoperto: ad ogni ispirazione si vede allargarsi l'apertura. Un secondo fattore importante è che le oscillazioni della pressione esistente durante l'inspirazione e l'espirazione nel cavo orobranchiale si trasmettono alla cavità del pericardio attraverso la parete mobile che separa quello da questa. L'azione in questione si dimostra facilmente incidendo largamente il pericardio e riempiendo la sua cavità con una goccia d'acqua; allora si vede che la superficie del liquido ad ogni inspirazione si abbassa, ad ogni espirazione si innalza. Finalmente vi è una terza azione. Ad ogni inspirazione la pressione della cavità orobranchiale diventa negativa, ad ogni espirazione aumenta notevolmente. I vasi capillari delle branchie sono quindi esposti alternativamente ad una compressione che tende a cacciare il sangue nelle arterie epibranchiali, e ad un rilasciamento che permette un più ampio richiamo di sangue dall'aorta ventrale. Questa triplice azione si può dimostrare mediante una lieve modificazione dell'esperimento sopra descritto di Brünings. Quando si taglia la coda ad un pesce e lo si tiene verticale colla testa in basso, non esce sangue dalla ferita; ma appena s'immerge la testa dell'animale in un recipiente di acqua, sicchè possa eseguire regolari movimenti respiratorii, un po' di sangue comincia a stillarne. L'importanza delle contrazioni muscolari nei movimenti del corpo si può pure osservare in questo esperimento, perchè quando l'animale eseguisce uno sforzo per svincolarsi, si vede il sangue uscire dalla ferita in quantità notevolmente più abbondante. Fin qui quel che riguarda l'attività dinamica del cuore. Ora passiamo ad un altro attributo di essa: la frequenza.

Quale sia la frequenza assoluta e relativa del polso cardiaco nei pesci è un problema ancora assai dibattuto. Schönlein che registrò le curve della pressione sanguigna in diverse arterie di Selacei, nota che la frequenza as-

soluta del polso era 50 per 1′ nell'estate e 16 nell'inverno, mentre il rapporto relativo tra frequenza respiratoria e cardiaca soleva avvicinarsi assai a $\frac{1}{1}$. Inoltre egli trovò che le modificazioni della frequenza cardiaca e respiratoria vanno sempre parallele. Brünings dedicò uno studio più completo alla questione. Egli trovò che il cuore di *Leuciscus dobula* è tanto sensibile agli stimoli abnormi che non è possibile stabilirne la frequenza nè coll'osservazione diretta mettendolo allo scoperto, nè mediante l'agopuntura. Ricorse perciò all'esame microscopico della corrente sanguigna e trovò che nei vasi della pinna caudale trasparente, si ha in condizioni normali una corrente continua: quando si comprime leggermente la coda si rendono manifeste, ritmiche accelerazioni che sono sincrone colla respirazione: in un esemplare di *Leuciscus* ne contò 68 all'1′. Comprimendo più fortemente si sostituì al primo un altro ritmo assai più lento di 18 per 1′. Ora Brünings ritiene che le accelerazioni sincrone coi movimenti respiratorii fossero la espressione dell'influenza di questi sulla circolazione sanguigna, mentre crede che quelle meno frequenti fossero veri polsi cardiaci. Secondo Brünings dunque la frequenza dei battiti cardiaci sarebbe notevolmente minore di quelli respiratorii.

Io stessa istituii una lunga serie di osservazioni e ricerche sulla frequenza assoluta dei battiti cardiaci e su quella relativa in rapporto ai movimenti respiratorii. A questo scopo cercai innanzi tutto di stabilire esattamente quale sia il numero dei movimenti respiratorii eseguiti normalmente dai pesci che mi servirono da oggetto, e di qual segno siano le modificazioni della loro frequenza per le diverse manipolazioni sperimentali. Trovai che la frequenza respiratoria assoluta contata nei pesci nuotanti liberi nella vasca varia assai. Ottenni coi Telestes le seguenti cifre: 65 (peso del corpo 80 g.); 56 (p. 120 g.); 60 (p. 145 g.); 36 (p. 219 g.); alla temperatura media di 12° C., trovai 60-72 (p. 62 g.); 68 (p. 90 g.); 60 (p. 103 g.); 70 (p. 150 g.); 70 (p. 153 g.); 48 (p. 219 g.); 78 (p. 227 g.); tantochè non appare molto manifesta la correlazione tra la mole dell'animale e la frequenza dei suoi movimenti respiratorii (Ducceschi 1904) nemmeno quando si tiene conto dell'influenza della temperatura (Kuiper 1907). Ancora minor regolarità trovai nelle modificazioni che la frequenza respiratoria subisce per effetto delle diverse manipolazioni sperimentali, quali l'avvolgere l'animale in una fascia per immobilizzarlo, il fissarlo nell'apparecchio di contenzione, gli atti operatorii per mettere allo scoperto il cuore, ecc. Spesso la frequenza aumentò, altre volte diminuì, senza che mi fosse possibile indicare il motivo di questa irregolarità. Per quel che riguarda la frequenza dei battiti cardiaci cercai stabilirla nell'anguilla mediante la semplice ispezione e colla registrazione grafica mediante l'applicazione di una leva scrivente sulla parete toracica. Trovai anche qui cifre assolute non del tutto identiche; però per anguille lunghe 35 cm. di un peso approssimativamente uguale, trovai nei diversi casi una frequenza

cardiaca media che si può rappresentare colle seguenti cifre scelte a caso nei miei protocolli:

Temperatura	Frequenza cardiaca	Frequenza respiratoria
10-12°	46	36
13-14°	58	40
21°	60	48

Da queste cifre risulterebbe che la frequenza cardiaca è nell'anguilla in condizioni normali o quasi, maggiore di quella respiratoria. Nei barbi e telestes è impossibile ispezionare o registrare con metodi incruenti il polso cardiaco. Qui io cercai contare le pulsazioni al microscopio in un vaso della pinna caudale. Mi riuscì sicuramente una sol volta con un barbo, ove trovai: frequenza pulsazioni 60-68, frequenza resp. 72-80 per 1'. Scoperto subito dopo il cuore, trovai una frequenza di 66 per 1'. Questi dati non collimano con quelli di Brünings, però il metodo mi è sembrato troppo incerto per continuare le ricerche con esso. Epperò eseguii un'altra serie di osservazioni mettendo a nudo il solo pericardio, ovvero il cuore stesso. All' incontro di quanto trovò Brünings, mi riuscì facile constatare che determinando in questo modo la frequenza cardiaca nello stesso animale nelle identiche condizioni, per un certo tempo si ottengono dati più costanti. Variano invece assai le cifre assolute da animale ad animale, anche tenuto conto delle differenze di mole e di temperatura. Variano poi ancora di più da animale ad animale le modificazioni che la frequenza subisce per le medesime manipolazioni, quali le incisioni del pericardio ecc. Anche la frequenza respiratoria mostra modificazioni del tutto irregolari in queste stesse condizioni, mentre anch'essa resta costante quando le condizioni sperimentali restano identiche.

Il rapporto tra la frequenza cardiaca e respiratoria si è trovato nella specie barbus e telestes all' inverso di quanto si era trovato nelle anguille essendo più frequenti i movimenti respiratorii. Finalmente è da osservarsi che la frequenza respiratoria e la cardiaca non si sogliono affatto modificare parallelamente; nello stesso animale per la stessa causa l' uno può crescere mentre l'altro diminuisce.

Riporto qui alcune cifre desunte dai protocolli per la frequenza cardiaca di alcuni telestes alla temperatura media di 8°. Contai a cuore scoperto: 52 (p. 108 g.); 49 (p. 80 g.); 50 (p. 120 g.); 46 (p. 145 g.); 42 (p. 219 g.); alla temperatura media di 12° C. invece nelle stesse condizioni: 58 (p. 110 g.); 49 (p. 150 g.); 60 (p. 153 g.); 48 (p. 227 g.); 51 (p. 219 g.); 54 (p. 90 g.); 56 (p. 173 g.); 60 (p. 62 g.); 46 (p. 62 g.).

Riassumendo ho trovato in riguardo alla frequenza normale dei battiti cardiaci delle anguille una certa regolarità ed una frequenza superiore a quella respiratoria; nei barbi e telestes una grande irregolarità nella frequenza che sembra completamente indipendente da quella respiratoria ch'è sempre maggiore di essa.

2°. *La registrazione grafica dei movimenti cardiaci.* — Brünings sostiene che il cuore dei Teleostei è tanto eccitabile che messo a nudo pulsa in modo del tutto incoordinato sicchè non si presta nè all'osservazione nè alla registrazione dei suoi movimenti. Wesley Mills (1886) sperimentando con *Batrachus Tau* e con raje, e Mc William (1885) invece lavorando sull'anguilla, registrarono curve di movimenti del cuore sia isolato sia anche in situ. Anch'io ho trasmesso e registrato in numerosissimi tracciati i movimenti del cuore delle tre specie di Teleostei sopranominati. Mi sono servita della tecnica della sospensione di Engelmann trascrivendo con doppio miografo contemporaneamente ora i movimenti dell'orecchietta e del ventricolo, ora, e fu il più delle volte, quelli del ventricolo insieme a quelli respiratorii della mandibola. Gli animali venivano perciò fissati nell'apparecchio a ventre in alto, in una bacinella di smalto ad acqua circolante e continuamente rinnovata. È notevole che in queste condizioni dopo un primo periodo variamente lungo (circa 15′-30′) nel quale i movimenti del cuore si mostravano talvolta assai irregolari, soleva quasi sempre seguire un periodo ove tanto i movimenti cardiaci che quelli respiratorii acquistavano un carattere di regolarità quasi perfetta, tanto da restar quasi esattamente costante sia l'ampiezza che la frequenza dei due ordini di movimenti. Questo periodo costante si prolungava spesso per più ore, perfino per una giornata intera, purchè la temperatura dell'acqua si mantenesse uguale. È difficile dire fino a qual punto è lecito paragonare i movimenti di questo periodo costante a quelli normali. Essi mostravano sempre aver subìto un certo acceleramento per effetto della legatura e sospensione, ma il carattere di completa costanza da essi mostrato spesso per tante ore di seguito sembra dimostrare che se nelle esperienze descritte il cuore non si trova in condizioni di vita identiche alle normali, si sia però stabilito un nuovo equilibrio funzionale, sicchè i tracciati ottenuti sembrano potersi a buon diritto considerare come l'espressione abbastanza fedele dell'attività dell'organo, e paragonabili a quelli che si ottengono collo stesso metodo dagli animali delle altre classi di vertebrati. Riproduco qui alcuni di questi tracciati regolari o costanti ed aggiungo poche parole di commento.

Vediamo prima la fig. 1 ove è registrata contemporaneamente la curva delle contrazioni del ventricolo e dell'orecchietta. Nella curva del ventricolo si rileva un brusco innalzamento sistolico (sistole), seguito da un altrettanto brusco abbassamento diastolico (diastole) e da una pausa diastolica non molto accentuata. La curva dell'orecchietta presenta anch'essa un innalzamento sistolico (presistole) ed un abbassamento diastolico seguìto da una pausa diastolica più lunga di quella del ventricolo. In questa pausa si nota pure un lieve innalzamento il cui apice è sincrono all'apice sistolico. Probabilmente si tratta di uno spostamento meccanico dell'orecchietta per opera della pulsazione ventricolare. Per quel che riguarda il rapporto nel tempo tra le

contrazioni ventricolari e quelle dell'orecchietta, risulta dal tracciato che la sistole sussegue immediatamente alla presistole, la quale è più breve e meno intensa di quella.

Dai tracciati riprodotti nella fig. 2 ove è stata registrata la curva dei movimenti respiratorii della mandibola e quelli ventricolari si può rilevare anche più che dal precedente, la grande regolarità e costanza sia dell'uno sia dell'altro di questi ordini di movimenti. Qui colpisce poi anche la quasi

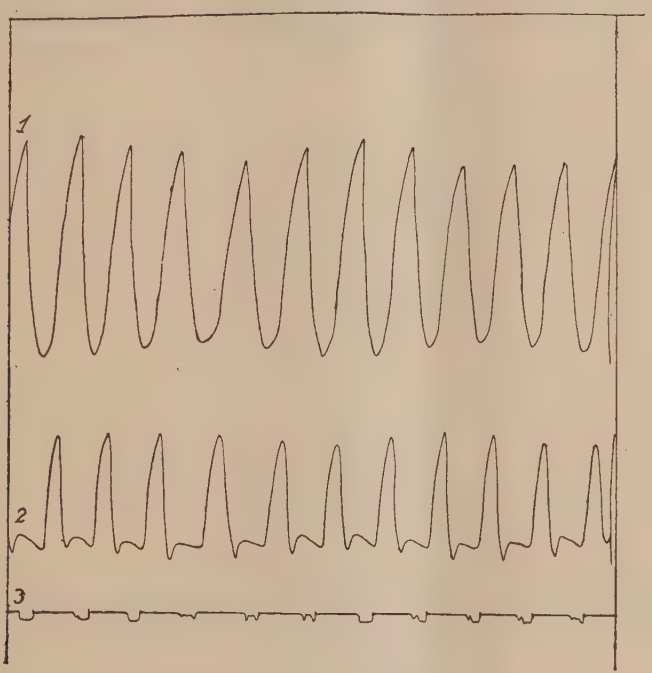


Fig. 1. — Tracciato delle contrazioni del ventricolo (riga 1) e dell'orecchietta (riga 2) del cuore di un barbo. Il segnale del tempo (riga 3) marca i $^2/_3$ di 1′. Temperatura dell'acqua 20° C.

identità del loro ritmo; mentre la frequenza respiratoria infatti è 116, quella del ventricolo è di 117 per 1′ (1).

3°. *I riflessi cardiaci.* — Sulla natura e sui caratteri dei riflessi cardiaci nei pesci non esiste accordo tra gli autori. Alcuni come Wesley Mills e Mac William dicono che mentre il cuore dègli altri vertebrati è poco influenzabile in via riflessa, nei pesci è facilissimo ottenere riflessi per svariati stimoli periferici anche lievi. J. Thesen invece sostiene che è ben facile influenzare in via riflessa nei pesci i movimenti respiratorii, ma che il cuore si

(1) Nella curva del ventricolo è indicato leggermente il fenomeno spesso assai più pronunziato di una apparente periodicità della grafica cardiaca di cui qui non mi occuperò. Ne tratterò a lungo nel lavoro esteso.

mostra del tutto refrattario. Schönlein finalmente scrive che il cuore reagisce per stimoli riflessi ma soltanto in quanto questi modificano il ritmo respiratorio, per una specie di irradiazione del riflesso dal centro respiratorio

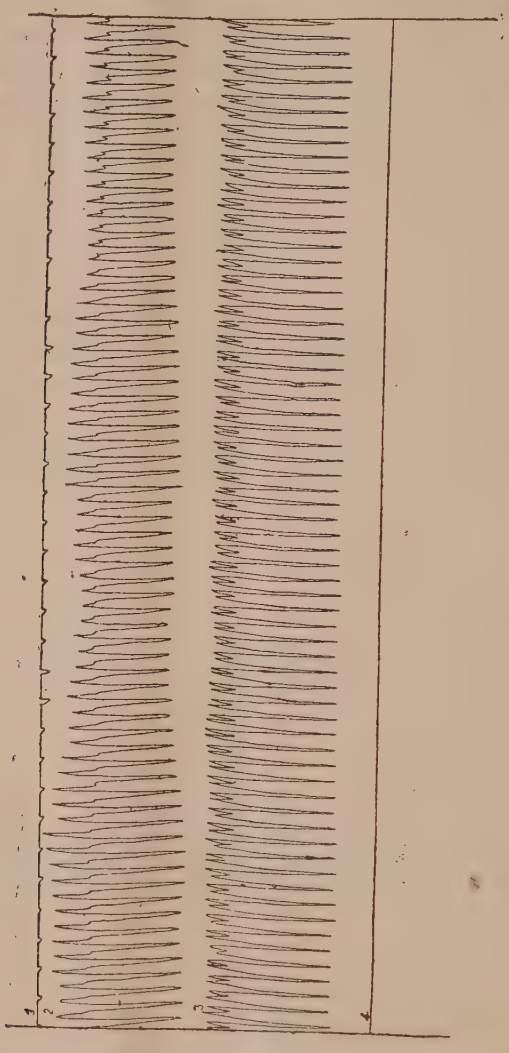


Fig. 2. — Tracciato dei movimenti respiratorî (riga 3) della mandibola e delle contrazioni ventricolari del cuore (riga 2) di un Telestes. Il segnale del tempo (riga 1) marca 1″. Riga 4 = orizzontale. Temperatura dell'acqua 19° C.

a quello cardiaco. Io stessa ho eseguito numerose esperienze per venire in chiaro di questo problema. Come primo risultato sicuro trovai che si possono provocare costantemente e facilmente riflessi cardiaci per stimoli elettrici o meccanici anche leggeri di diversissimi organi periferici. Regolarmente

li ho ottenuti dalla cute del corpo, specie dalla pinna caudale, dalla fessura opercolare ed anche dalle appendici buccali dei barbi; senza effetto rimase la stimolazione elettrica del n. olfattorio e del ramo laterale del vago. Evidenti effetti invece si ebbero dalla stimolazione elettrica e per insufflazione della vescica natatoria. La natura di queste reazioni riflesse del cuore non fu sempre identica. Per lo più si ebbe un rallentamento con tendenza a prolungarsi delle pause diastoliche del ventricolo. Aumentando la pressione insufflando aria nella vescica natatoria osservai per lo più un acceleramento dei battiti, diminuendo per aspirazione la pressione in essa, un rallentamento, ma questi effetti non furono costanti.

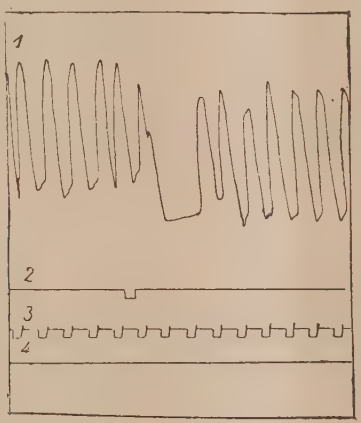


Fig. 3. — Tracciato delle contrazioni ventricolari del cuore di un Telestes (riga 1). Stimolazione faradica della pinna candale (segnale nella riga 2). Il segnale del tempo marca 1″ (riga 3). Riga 4, = orizzontale.

Per quel che riguarda la questione sul rapporto tra i riflessi respiratorii e quelli cardiaci ho potuto costatare che la reazione riflessa dell'apparato respiratorio insorge regolarmente dietro uno stimolo più leggero di quello che occorre per provocare un riflesso cardiaco, ed inoltre che questo quando insorge, insorge sempre un poco più tardi del riflesso respiratorio. Se ciò avviene perchè la soglia dello stimolo è assai più bassa per i riflessi respiratorii che per quelli cardiaci, oppure se ha luogo una vera irradiazione del riflesso dal centro respiratorio a quello cardiaco resta tuttora insoluto.

Un particolare interessante che risulta dai tracciati ove registrai contemporaneamente la curva delle contrazioni dell'orecchietta e del ventricolo è, che la reazione riflessa di quella precede sempre la reazione di questo, mentre questo poi non manca mai quando è avvenuta quella. La forma della reazione auricolare è fondamentalmente quella della reazione ventricolare: un allungamento delle pause diastoliche. Dopo il taglio bilaterale del ramo

viscerale del vago non è più possibile provocare riflessi cardiaci. Questo fu già rilevato da Schönlein che paralizzava il vago con l'atropinizzazione ed anche da Bethe (1905) per i Selacei ed io lo potei confermare per i Teleostei.

4°. *L'azione del vago sul cuore.* — Già i fratelli Weber (1845) affermarono che l'azione inibitrice del vago sul cuore da loro scoperta si può pure dimostrare nei pesci. Schönlein, Bottazzi (1901), Bethe (1903) confermarono questa osservazione per i Selacei, Mc William per l'anguilla. Anch'io ottenni

Fig. 4. — Tracciato delle contrazioni ventricolari (riga 3) del cuore di un barbo. Stimolazione faradica della pinna candale (segnale nella riga 1). Il segnale del tempo marca i $^2/_5$ di 1″ (riga 4). Riga 5 = orizzontale. Temperatura dell'acqua 20° C.

risultati analoghi nei barbi e nei telestes. Riproduco nella fig. 5 un pezzo di tracciato ove si rileva il notevole arresto diastolico conseguito alla stimolazione faradica del nervo vago di un lato. All'opposto dopo il taglio anche di un sol vago si manifestava acceleramento del ritmo cardiaco.

5°. — *Gli effetti delle modificazioni della temperatura ambiente sull'attività del cuore in situ.* — Già Cartesio (1614) avrebbe visto che il cuore dei pesci batte con maggior frequenza in temperature elevate. Vignal (1881) (1) vide che col freddo si possono far arrestare i battiti del cuore, i quali ritornano quando si riscalda nuovamente. Thesen osservò nei Teleostei che la frequenza cardiaca è in rapporto colla temperatura dell'acqua. Schönlein vide nei Selacei che riscaldando l'acqua, la frequenza del cuore

(1) Citato da Thesen, loc. cit., pag. 166.

aumenta. Ricerche e dati esatti su questo argomento fanno però del tutto difetto. Io ho eseguito un complesso di esperienze riscaldando, rifreddando l'acqua ambiente dei pesci mentre registravo contemporaneamente i movimenti respiratorii e del cuore, durante tutto il corso degli sperimenti. Per quel che riguarda la respirazione rinvio il lettore al lavoro recente di Kuiper (1) i cui risultati non posso che confermare.

Per quel che riguarda il cuore trovai in riassunto quanto segue. Riscaldando l'acqua ambiente, la frequenza dei battiti aumenta, ma quest'aumento

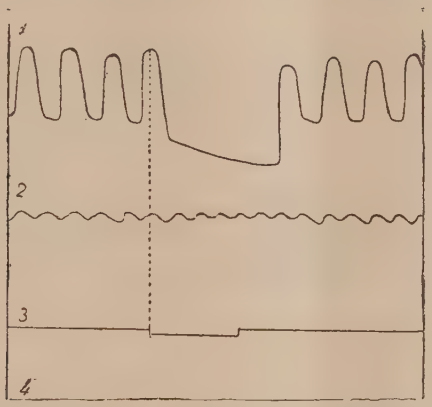


Fig. 5. — Tracciato di movimenti ventricolari del cuore (riga 1) e respiratorii della mandibola (riga 2) di un Telestes. Stimolazione faradica di un nervo Vago (segnale nella riga 3). Riga 4 = orizontale.

si verifica soltanto quando la temperatura è già salita da un certo tempo e poi raggiunge un massimo oltre al quale non cresce più, anche se la temperatura sale ancora. Se la temperatura invece si mantiene costante quando ha raggiunto la massima frequenza, questa dopo un certo tempo ridiscende alquanto per restare costante. Raffreddando l'acqua discende la frequenza del polso cardiaco, anche in questo caso dopo un certo tempo dall'inizio dell'esperimento. Non ho mai spinto molto avanti l'abbassamento della temperatura dell'acqua, per cui non so dire che cosa avviene in quel caso.

Riassunto.

1. La propulsione circolatoria del sangue in molti pesci è determinata oltrechè dall'azione del cuore, anche da numerosi altri fattori sussidiarii, quali la pressione negativa pericardica, i movimenti respiratorii e le contrazioni muscolari durante il nuoto.

(1) Taco Kuiper, *Untersuchungen über die Atmung der Teleostier.* Archiv für die ges. Physiologie, Bd. *117,* S. 1-104.

2. La frequenza cardiaca normale è nell'anguilla maggiore, nei barbi e telestes minore di quella respiratoria.

3. Colla tecnica della sospensione di Engelmann si possono registrare per lunghissimo tempo curve costanti e regolari dei movimenti del cuore in situ.

4. È facile dimostrare reazioni riflesse del cuore dei Teleostei dietro stimoli anche leggeri di diversi organi periferici.

5. Le reazioni riflesse del cuore consistono quasi sempre in un rallentamento dei battiti accompagnati da una tendenza delle pause diastoliche ad allungarsi.

6. Questi riflessi non si possono più provocare dopo il taglio bilaterale del nervo vago.

7. La stimolazione del n. vago produce arresto diastolico, il taglio acceleramento del cuore.

8. Riscaldando l'acqua ambiente la frequenza del ritmo cardiaco dopo un certo tempo aumenta fino ad un massimo, oltre il quale non sale più. Raffreddando l'acqua, la frequenza diminuisce.

Lavori citati sulla fisiologia del cuore dei pesci.

1815. W. Clift, Phil. Transactions. London.

1845. E. H. e E. Weber, Omodei, Annali Universali di Medicina CXVI, pp. 225-233. Arch. d'Anatomie Générale, 1846 Jan. Arch. f. Physiol. u. Anat. 1846, S. 483. Ed Weber, Wagner's Handwörterbuch der Physiol. III, 2, pag. 42.

1881. Vignal, *Appareil ganglionnaire du coeur des Vertébrés.* Travaux de l'année 1881, pubbliés par L. Ranvier. Paris.

1885. J. A. Mc William, *On the structure and Rhythm of the Heart in Fishes with especial reference to the Heart of the Eel.* Journal of Physiology, vol. 6, n. 4-5, pp. 192-245.

1886. T. Wesley Mills, *The heart of the fish compared with that of Menobranchus with special reference to Reflex Inhibition and independent cardiac Rhythm.* Journal of Physiology, vol. 7, n. 2, pp. 81-95.

1895. K. Schönlein und V. Willem, *Beobachtungen über Blutkreislauf und Respiration bei einigen Fischen.* Zeitschrift f. Biologie, Bd 32 (N. f. Bd 14) h. 6, S. 511-547.

1896. J. Thesen, *Étude sur la Biologie du coeur des poissons osseux.* Arch. de Zoologie expérimentale et générale, serie 3, Tome 3, pp. 101-131.

1898. L. Hill, *Further esperiments on the influence of gravity on the Circulation.* Centr. bl. f. Physiol. 12 (1898) pag. 487.

1899. W. Brünings, *Zur Physiologie des Kreislaufes der Fische.* Inaug. Diss. Erlangen. e: Archiv. für die ges. Physiologie, Bd 75, h. 11-12, S. 599.

1901. F. Bottazzi, *Ueber die Innervation des Herzens von Scyllium canicula und Maja squinado.* Centralblatt für Physiologie, Bd 14, pag. 26, 30 März 1901.

1902. F. Bottazzi, *Untersuchungen über das viscerale Nervensystem der Selachier.* Zeitschrift für Biologie, Bd 43. (N. f. Bd 25), S. 341-442.

1903. A. Bethe, *Allgemeine Anatomie und Physiologie des Nervensystems.* Leipzig. G. Thieme.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL' ACCADEMIA

presentate nella seduta del 1° giugno 1907.

Bassani F. e Chistoni C. — Relazione sulla importanza di uno studio sistematico della Solfatara e dei lenti movimenti del suolo presso il Serapeo di Pozzuoli e sui mezzi più opportuni per attuarlo. (Rend. della R. Acc. delle Sc. fis. e mat. di Napoli. Apr. 1907). Napoli, 1907. 8°.

Biologica. Raccolta di scritti di Biologia, diretta dal dott. P. Ermanno Giglio-Tos. Period. trimestrale. Vol, I, fasc. I. Torino, 1906. 8°.

Capparelli A. — Un fenomeno di Fisica-Chimica e le sue applicazioni in biologia. (Atti dell'Acc. Gioenia di sc. nat. in Catania. S. 4ª, vol. XX). Catania, 1907. 8°.

Capparelli R. e Polare G. — Sui rapporti di continuità delle cellule nervose nei centri nervosi dei Mammiferi a completo sviluppo. (Atti dell'Acc. Gioenia di sc. nat. in Catania. S. 4ª, vol. XX). Catania, 1907. 4°.

Dahl O. — Carl von Linne's forbindelse med Norge (Udgivet af det kongl. Norske Videnskabers selskab). Trondhjem, 1907. 4°.

De Toni G. B. — Intorno al Ceramium pallens Zanard ed alla variabilità degli sporangii (Memorie della R. Acc. d. sc. lett. ed arte in Modena. S. III, vol. VIII). Modena, 1907. 4°.

De Toni G. B. — I placiti inediti di Luca Ghini nei manoscritti Aldrovandiani di Bologna. Scritti Aldrovandiani nella Bibl. Ambros. di Milano. Spigolature Aldrovandiane. (Congresso dei Naturalisti Italiani, Milano 1906). Milano, 1907. 8°.

De Toni G. B. — Ricordi di antiche collezioni veronesi nei manoscritti Aldrovandiani. Spigolature Aldrovandiane. Verona, 1907. 8°.

De Toni G. B. — A letter from Carl von Linné to professor Pietro Arduino at Padua, with an introduction by Dr. G. B. de Toni. (Communicated by Dr. D. H. Scott, secretary of the Linnean Society). London, 1907. 4°.

De Toni D. J. Bapt. — Sylloge Algarum omnium hucusque cognitarum. Vol. V. Padova, 1907. 8°.

Helmert F. R. — Die Ausgleichungsrechnung nach der Methode der Kleinsten Quadrate. Leipzig, 1907.

Lebon E. — Table de caractéristiques relatives à la base 2310 des facteurs premiers d'un nombre inférieur à 30030. Paris, 1906. 8°.

Loria Dr. Gino. — Vorlesungen ueber darstellende Geometrie. Leipzig, 1907.

Maillet E. — Résumé des observations centralisées par le service hydrometrique du bassin de la Seine pendant l'année 1903-1904, 1905. (Annuaire de la Soc. Météor. de janvier 1906). Tours, 1906. 8°.

Maillet E. — Les rêves et l'inspiration mathématiques. (Bull. de la Soc. Philomathique, 1905). Paris, 1905. 8°.

Maillet E. — Les crues en 1903 sur la Seine, la Saone, le Rhone et la Rhin. (Annuaire de la Soc. Météor. d'avril 1905). Tours, 1905. 8°.

Maillet E. — Sur les pluies des saisons froides dans les bassins de la Seine et de la Loire. (Annuaire de la Soc. Méthéor. de France, Juillet 1906). Tours, 1906. 8°.

Maillet E. — Étude hydrologique de la Moselle. Les crues et leurs prévisions (d'après MM. Honsell et von Tein). s. l. 1906. 8°.

Maillet E. — Hydrologie du Rhin Allemand. Les crues et leur prévision: première note d'après MM. Honsell et

von Tein. (Comptes rendus de l'Ass. française pour l'Avanc. des sciences. Congrès d'Angers, 1903). Paris. 1903. 8°.

MAILLET E. — Sur les graphiques du débit des sources. Tours, s. a. 8°.

MAILLET F. — Sur la crue de la Seine en février 1904. Tours, s. a. 8°.

MAILLET E. — Sur certains phénomènes hydrauliques et, en particulier, celui de Maîtrot de Varennes. Tours, s. a 8°.

MAILLET E. — Sur les grandes crues de la Seine à Paris. (Annuaire de la Soc. Météor. de dec. 1905). Tour, 1905. 8°.

MAILLET E. — Sur les études d'hydrologie fluviale dans l'Allemagne du Nord. (Annuaire de la Soc. Météor. de février 1906). Tours, 1906. 8°.

MAILLET E. — Sur la crue de la Seine en février-mars 1906. (Annuaire de la Soc. Météor. d'avril 1906). Tours, 1906. 8°.

MAILLET E. — Sur la durée de propagation des maxima des crues dans le bassin de la Seine (suite). (Annuaire de la Soc. Météor. de décembre 1906). Tours, 1906. 8°.

MAILLET E. (et autres). — Sur le débit probable des sources pendant la saison chaude de 1902, 1903, 1904, 1905, 1906. (Annuaire de la Soc. Météor. 1902-1906). Tours, 1902-1906. 8°.

MAILLET E. — Sur la prévision des crues à Pommeuse et à Coulommiers (Bassin du Grand Morin) à l'aide des hauteurs de pluie. (Annuaire de la Soc. Météor. nov. 1901). Tours, 1901. 8°.

MAILLET E. — Sur les grandes crues de saison froide dans les bassins de la Seine et de la Loire. Paris, 1906. 4°.

MAILLET E. — Sur la courbe des débits d'une source. Paris, 1903. 4°.

MAILLET E. — Sur les séries divergentes et les équations différentielles. (Annales scient. de l'École norm. supér. 3me serie, XIX, 1902). Paris, 1902. 4°.

MAILLET E. — Sur les zéros des fonctions entières, des fonctions monodromes, des fonctions à n branches. (Annales scient. de l'École norm. sup. 3me serie XX, 1906). Paris, 1906. 4°.

MAILLET E. — Sur les équations indéterminées à deux et trois variables qui n'ont qu'un nombre fini de solutions en nombres entiers. (Journal de Math. pures et appliquées 5me serie). Paris, s. a. 4°.

MAILLET E. — Sur la détermination du groupe des équations numériques. (Journal de Math. pures et appliquées 5me serie). Paris, s. a. 4°.

MAILLET E. — Sur les fonctions entières et quasi entières. (Journal de Math. pures et appliquées, 5me serie). Paris, s. a. 4°.

MAILLET E. — Sur les racines des équations transcendantes à coefficients rationels. (Journal de Math. pures et appliées, 5me serie). Paris, s. a. 4°.

MAILLET E. — Sur une catégorie de fonctions trascendæntes et les équations différentielles rationelles. (Journal de Math. pures et appliquées, 5me serie). Paris, s. a. 4°.

MAILLET E. — Sur les fonctions monodromes et les nombres transcendents. (Journal de Math. pures et appliquées, 5me serie). Paris, s. a. 4°.

MAILLET E. — Sur les équations de la Géométrie et la théorie des substitutions entre n lettres. s. l. et a. 4°.

MAILLET E. — Sur les fonctions entières et quasi entières à croissance régulière et les équations différentielles. (Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse, 2e s. IV). Toulouse, s. a. 4°.

MAILLET E. — Sur les équations indéterminées $x^\lambda + y^\lambda = cz^\lambda$. (Annali di Mat. pura e applicata XII, III serie). Milano, 1905. 4°.

MAILLET E. — Sur la classification des irrationelles. Paris, 1906. 4°.

MAILLET E. — Sur les fonction entières. Paris, 1906. 4°.

MAILLET E. — Sur les nombres transcendants. Paris, 1905. 4°.

MAILLET E. — Sur les fonctions hypertranscendantes. Paris, 1906. 4°.

Maillet E. — Sur les lois des montées de Belgrand et les formules du débit d'un cours d'eau. (Journal de l'École Polytech., 2ª s. n. 8). s. l. et a. 4°.

Maillet E. — Sur les lignes de décroissance maxima des modules et les équations algébriques ou transcendantes. (Journal de l'Écoles Polytech., 2ª s., 8). s. l. et a. 4°.

Maillet E. — Rêve mathématique. (Intermédiaire des Mathematiciens. t. IX, dec. 1902). Paris, 1902. 8°.

Maillet E. — Sur « l'homme de génie » de M. Lombroso et la Faculté inventive. (Comptes rendus de l'Association Franç. pour l'Avanc. des Sciences-Congres d'Angers, 1903). Paris, 1903. 8°.

Maillet E. — La mortalité et la longévité des anciens Polytechniciens; Lettres échangées entre MM. Maillet et Quiquet. (Bull. trimestr. de l'Inst. des Actuaires français, 16ᵉ année, Dec. 1905, n. 63). s. l. et a. 8°.

Maillet E. — Sur la mortalité d'une collectivité d'individus dont l'âge est assez peu différent. (Bull. de la Soc. Philomathique de Paris, 1905). Paris, 1905. 8°,

Maillet E. — De l'emploi des caractères latins pour l'impression des ouvrages russes. (Assoc. fraçaise pour l'avanc. des sciences. Congrès de Grenoblé, 1904). Paris, s. a. 8°.

Maillet E. — Sur divers points d'hydraulique souterraine et fluviale. (Annuaire de la Soc. Math. de France. Nov. 1903). Tours, s. a. 8°.

Maillet E. — Sur les nappes souterraines et les sources. (Mém. de l'Acad. des sciences, Xᵉ s. T.IV). Toulouse. s. a. 8°.

Maillet E. — Sur la prévision des débits minima des sources de la Vanne. s. l. 1902. 8°.

Maillet E. — Mémoire sur le vidage des systèmes de réservoirs. s. l. 1905. 8°.

Maillet E. — Les grandes crues de la saison froide dans les bassins de la Seine et de la Loire. — Leur prévision au 1ᵉʳ Nov. s. l. et a. 8°.

Maillet E. — Étude hydrologique du Rhin Allemand et du Main, les crues et leur prévision. s. l. 1903. 8°.

Maillet E. — Sur la classification des sources servant à l'alimentation des villes en France et en Algérie. (Annuaire de la Soc. Météor. de mai 1905). Tours, 1905. 8°.

Maillet E. — Des groupes transitifs de substitutions de dégré N et de classe N — 1. (Bull. de la Soc. math. de France, XXVI, 1898). Paris, 1898. 8°.

Maillet E. — Sur la décomposition d'un nombre entier en une somme de cubes entiérs positifs. (Ass. Franç. pour l'avancement des Sciences. Congrès de Bordeaux, 1895). Paris. 1895. 8°.

Maillet E. — Sur diverses propriétés des nombres trascendants de Liouville. (Bull. de la Soc. math. de France XXXV, 1907). Paris, 1907. 8°.

Maillet E. — Sur certains théorèmes de Géométrie cinématique. (Bull. de la Soc. math. de France, XXIX; 1901). Paris, 1901. 8°.

Maillet E. — Sur les équations différentielles et la théorie des ensembles. (Bull. de la Soc. math. de France, XXX, 1902). Paris, 1902. 8°.

Maillet E. — Sur les systèmes complets d'équations aux dérivées partielles. (Bull. de la Soc. math. de France, XXIX, 1901). Paris, 1901. 8°.

Maillet E. — Sur les groupes échangeables et les groupes décomposables. (Bull. de la Soc. math. de France, XXVIII, 1900). Paris, 1900.

Maillet E. — Sur les solutions de certains systèmes d'équations differentielles, applications à un système hydraulique de n réservoir. (Bull. de la Soc. math. de France, XXXIII, 1905). Paris, 1905. 8°.

Maillet E. — Sur les nombres transcendants dont le développement en fraction continue est quasi périodique et sur les nombres de Liouville. (Bull. de la Soc. math. de France, XXXIV, 1906). Paris. 1906. 8°.

Maillet E. — Sur les fonctions monodromes à point singulier essentiel isolé :

troisième note. (Bull. de la Soc. math. de France, XXXI, 1903). Paris, 1903. 8°.

Maillet M. — Sur l'utilité de la publication de certains renseignements bibliographiques en mathématiques. (Deuxième Congrès international des mathématiciens. Paris, 1900). Paris, 1900. 8°.

Maillet E. — Notice sur les travaux scientifiques de M. E. Maillet, Notice supplémentaire. Paris, 1901, 1905. 4°.

Maillet E. — Sur les nombres *e* et Π et les équations transcendantes. (Acta mathematica 29). s. l. 1902. 4°.

Maillet E. — Sur les équations indéterminées de la forme $x^\lambda + y^\lambda = cz^\lambda$. (Acta mathematica 24). s. l. 1899. 8°.

Maillet E. — Résumé des observations météorologiques et hydrométriques de 1891 a 1900. (Service hydrométrique central du bassin de la Seine. Résumé... 1901 et 1902). Tours, s. a. 8°

Maillet E. — Sur la prévision des débits des sources de la Vanne. Paris, 1903. 4°.

Maillet E. — Sur les mouvements d'une nappe souterraine, particulièrement dans les terreins perméables spongieux et fissurés. (Bull. de la Soc. math. de France, XXXIII, 1905). Paris, 1905. 8°.

Maillet E. — Note sur des groupes de substitutions. (Bull. de la Soc. math. de France, t. XXIV, 1906). Paris, 1896. 8°.

Maillet E. — Sur le « Dernier théorème de Fermat, inscrit au pied de sa statue à Beaumont-de-Lomagne. Toulouse, 1905. 8°.

Maillet E. — Questions et réponses (parues dans l'Intermediaire. Tomes XII, XIII, Janv. déc. 1906). Paris, s. a. 8°.

Martel E. A. — La spéléologie au Congres des Sociétés savantes (1901-1904). Le gouffre-tunnel d'Oupliz-tsike et la caverne de Matsesta (Transcaucasie). (Mém. de la Soc. de spéleologie. Spelunca n. 37) Rennes, s. a. 8°.

Paoli G. — Intorno all'Organo del Greber nelle larve di ditteri tabanidi. (Dal Redia. Vol. IV, f. 2, 1906). Firenze, 1907. 8°.

Pascal E. — Una formola sui coefficienti polinomiali su di un determinante ricorrente. (Dal Periodico di Matematica, anno XXII, fasc. VI, 1907). Milano. 1907. 8°.

Pflueger E. — Untersuchungen über den Pankreasdiabetes. (Aus dem physiol. Laboratorium in Bonn). Bonn, 1907, 8°.

Pirazzoli R. e Masini A. — Osservazioni meteorologiche dell'annata 1905 eseguite e calcolate dagli astronomi aggiunti... Memoria presentata alla R. Acc. delle Sc. dell'Ist. di Bologna... dal Prof. M. Raina. (Osserv. della R. Univ. di Bologna). Bologna, 1906. 4°.

Rajna M. — Esame di una livella difettosa e metodo per correggerne le indicazioni. (R. Acc. delle Sc. dell'Ist. di Bologna). Bologna, 1906. 4°.

Rajna M. — Sopra le dimostrazioni della formula del Cagnoli relativa alla durata minima del crepuscolo. (R. Acc. delle Scienze dell'Ist. di Bologna...). Bologna, 1907. 4°.

Report (Fifth Annual 1906) of. the Rhodesia Museum with Appendix « The Mineral Wealth of Rhodesia ». s. l. 1907. 8°.

(La R.) Scuola Superiore di Agricoltura in Portici nel passato e nel presente, 1872-1906. Portici, 1906.

DISSERTAZIONI ACCADEMICHE
DELLE UNIVERSITÀ DI MARBURG E STRASSBURG.

I. — MARBURG.

BANTHIEN H. — Beiträge zur Kenntnis der Autoxydationserscheinungen. Marburg, 1906. 8°.

BARKOW E. — Versüche über Entstehung von Nebel und dessen optische Eigenschaften bei Wasserkampf und einigen anderen Dämpfen. Marburg, 1906. 8°.

BASSE A. — Beiträge zur Kenntnis des Baues der Tardigraden. Marburg, 1905. 8°.

BAUM S. — Der Venenpuls. Marburg, 1905. 8°.

BLAU O. — Ueber die Temperaturmaxima der Sporenkeimung und der Sporenbildung, sowie der supramaximalen Tötungszeiten der Sporen der Bakterien, auch derjenigen mit hohen Temperaturminima. Marburg, 1905. 8°.

BUHNER C. — Beiträge zur Kenntnis der kristallinischen Flussigkeiten. Marburg, 1905. 8°.

DEPDOLLA PH. — Beiträge zur Kenntnis der Spermatogenese beim Regenwurm. Marburg, 1906. 8°.

DITZEL H. — Quellenstudien aus der Umgebung von Marburg. Marburg, 1905. 8°.

DREYLING L. — Die wachsbereitenden Organe bei den gesellig lebenden Bienen. Marburg, 1905. 8°.

EPSTEIN B. — Untersuchungen über Nitro-o-toluylendiamin. Marburg, 1905. 8°.

FELDERMANN O. — Agglutinationsversuche mit Meningococcen. Marburg, 1905. 8°.

FLADE FR. — Ueber die Beziehungen zwischen der molekularen Oberflachïnenergie und einfachen chemischen Vorgängen in Flüssigkeiten unter besonderer Berucksichtigung der Tautomerie. Marburg, 1906. 8°.

FUËTER R. — Die Theorie der Zahlstrahlen. Marburg, 1905. 4°.

GOLDEMANN J. — Ueber die Einwirkung von Brom auf Di-p-phenol-methyläthylmethan. Marburg, 1905 8°.

GRÜTER W. — Ein Beitrag zur Aetiologie der Purpura haemorrhagica (Werlhofsche Krankheit). Marburg, 1906. 8°.

HALLENBERGER O. — Ueber die Sklerose der Arteria radialis. Marburg, 1906. 8°.

HAPPEL O. — Ueber die Folgen der Unterbindung der Ausführungsgänge des Pankreas beim Hunde. Marburg, 1906. 8°.

HELLER W. — Beiträge zur Theorie des Eisenhochofenprozesses und Untersuchungen über die gegenseitigen Beziehungen der verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen. Marburg, 1905. 8°.

HENKE K. — Ueber die Einwirkung von Brom und von Salpetersäure auf das as-p-Diphenolaethan. Marburg, 1905. 8°.

HESS C. — Ueber die Plaut-Vincentsche Angina. Marburg, 1906. 8°.

HESS O. — Demonstration von Isothermen auf Platten. Marburg, 1906. 8°.

HÜBNER E. — Untersuchungen über 1, 2-Methylnaphtol. Marburg, 1905, 8°.

KANN K. — Ueber 1-3-4-Xylenol-5-carbinol. Marburg, 1905. 8°.

KAUBLACH J. — Ein Fall von multipler Neurofibromatose des peripheren Nervensystems kombiniert mit Fibromen der Nervenwurzeln, Gliomen des Rückenmarks und Sarkomen der Dura mater. Marburg, 1906. 8°.

KEESE B. — Ueber Campherwirkung auf das Herz und die Gefässe der Saugetiere. Marburg, 1906. 8°.

KLIMPEL E. — Lassen sich die Imbibitionserscheinungen an den brechenden Medien mazerierter Kinder zur Bestimmung der Zeit des intrauterinen Todes verwenden? Marburg, 1906. 8°.

Klostermann W. — Beiträge zur Kenntnis der Cumarine. Marburg, 1905. 8°.

Kohlhaas F. — Untersuchungen über das 2-oxybenzo-5-diphenyldihydrofuranon. Marburg, 1905. 8°.

Kraft K. — Ueber die Haufigkeit der Stauungs-Papille bei Tumoren und Abszessen des Gehirns. Marburg, 1906. 8°.

Lorenz Th. — Beiträge zur Geologie und Palaeontologie von Ostesien unter besonderer Berücksichtigung der Provinz Schantung in China. I. Teil. Marburg, 1905. 8°.

Mappes H. — Zur Physiologie der Irisbewegung. Marburg, 1906. 8°.

Mihr F. — Untersuchungen über Autoxydationen. Marburg, 1905. 8°.

Moderow F. — Das Verhalten der Pupillen bei der Konvergenz und Akkomodation. Marburg, 1905. 8°.

Moré A. — Ueber geschwefelte Anilide der Malonsäure und der Bernsteinsäure und deren Umwandlungsprodukte. Marburg, 1906. 8°.

Moses L. — Ueber die Auskultation der Flüsterstimme. Marburg, 1905. 8°.

Müller H. — Ueber die Metakutisierung der Wurzelspitze und über die verkorkten Scheiden in den Achsen der Monokotyledonen. Marburg, 1906. 8°.

Ohly A. — Ueber die Lebensfähigkeit des Vaccine-Virus im Kaninchenkörper. Marburg, 1906. 8°.

Otten C. — Histologische Untersuchungen an exstirpierten Gallenblasen. Marburg, 1906. 8°.

Otto H. — Untersuchungen über die Entwicklung von Paludina vivipara. Marburg, 1906. 8°.

Overhof G. — Beiträge zur Kenntnis der Derivate der Cumalinsäure. Marburg, 1905. 8°.

Pfeiffer Ch. — Zur Physiologie und Irisbewegung. Marburg, 1906. 8°.

Pflücker L. — Ueber reizlose Ausschaltung des Lungenvagus durch Anelektratonus. Marburg, 1906. 8°.

Pretzsch E. — Erweitert sich das Becken in Folge vorausgegangener Geburten? Marburg, 1905. 8°.

Rockenbach F. — Ueber die Entstehungs- und Verbreitungsweise der Tuberkulose in dem badischen Orte Walldorf. Marburg, 1905. 8°.

Rosenstoch O. — Die Vereinigung von Kohlenoxyd und Sauerstoff unter elektrischen Einflüssen. Marburg, 1906. 8°.

Roth J. — Ueber den interpleuralen Druck. Marburg, 1905. 8°.

Schaefer O. — Zur Phisiologie der Irisbewegungen. Berlin, 1906. 8°.

Schirmer R. — Die Unterbindung der Arteria carotis communis und ihrer beiden Endaeste. Marburg, 1906. 8°.

Schloemann E. — Ueber p-methylierte Hydrobenzoine und verwandte Körper. Marburg, 1906. 8°.

Schnitzler U. — Ueber die Fortpflanzung von Clepsidrina ovata. Marburg, 1905. 8°.

Schuh. H. — Elektrische Untersuchungen: I. Ueber oscillatorische Kondensatorentladungen. II. Ueber die Leitfähigkeit von explodierenden Gasgemischen. Marburg, 1905. 8°.

Schumann G. — Ueber Komplikation von Schwangerschaft mit Ovarialtumoren nebst Mitteilungen von 12 Fällen aus der Marburger Entbindungsanstalt. Marburg, 1905. 8°.

Sieckel O. — Die ocularen Symptome bei Erkrankungen des knöchernen Schädels. Marburg, 1906. 8°.

Siedhoff J. — Ueber einen Fall von Hämatometra im verschlossenen Nebenhorne eines uterus bicornis unicollis. Marburg, 1906. 8°.

Steimann W. — Ein Fall von Sacralteratom mit besonderer Berucksichtigung seiner Beziehungen zu Primitivstreifenresten, zugleich ein Beitrag zur Frage der mono-und bigerminalen Mischgeschwülste. Marburg, 1905. 8°.

Struckmann C. — Eibildung, Eireifung und Befruchtung von Strongylus filaria. Marburg, 1905. 8°.

Stützer A. — Vergleichende Temperaturmessungen zu Marburg a. d. L. und seine barometrische Meereshöhe. Marburg, 1906. 8°.

Thomas J. — Neue Beiträge zur Kenntnis der devonischen Fauna Argentiniens. Marburg, 1905. 8°.

Thomas R. — Bestimmung der spezifischen Wärme vom Helium und über die Atomwärne von Argon und Helium. Marburg, 1905. 8°.

Vogt H. — Der zeitliche Ablauf der Eiweisszersetzung bei verschiedener Nahrung. Braunschweig, 1906.

Waitz v. Eschen F. — Die Basalte östlich der Linie Wabern-Gensungen. Marburg, 1906. 8°.

Wigand A. — Ueber Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme fester Elemente und über spezifische Wärme und spezifisches Gewieht ihrer allotropen Modifikationen. Marburg, 1905. 8°.

Wilhelmi J. — Untersuchungen über die Excretionsorgane der Süsswassertricladen. Marburg, 1906. 8°.

Wilmsen J. — Die Augenverletzungen in der Marburger Universitäts-Augenklinik in den Jahren 1899-1903. Marburg, 1905. 8.

Wirths M. — Beiträge zur Anatomie der Keratitis vesiculosa und bullosa. Marburg, 1906. 8°.

Wolde O. — Ueber Pseudodysenteriebacillen. Marburg, 1906. 8°.

II. — Strassburg.

Algermissen J. — Ueber statische Funkenpotential bei grossen Schlagweiten und das Verhältnis von Spannung und Schlagweite für schnelle Schwingungen. Leipzig, 1905. 8°.

Andriessen C. — Ueber Erzeugnisse kongruenter Grundgebilde. Strassburg, 1906. 8°.

Aronhein E. — Die Bedeutung der Leukocytenzählung für die Diagnose des Abdominaltyphus. Strassburg, 1906. 8°.

Bannwarth J. B. — Die Typhusmortalität in Elsass-Lothringen bis zur Einführung der organisierten Typhusbekämpfung. Strassburg, 1905. 8°.

Bauer A. — Ueber Malignität der Blasenurole. Strassburg, 1905. 8°.

Berké Th. — Anthropologische Beobachtungen an Kamerunnegern. Strassburg, 1905. 8°.

Boehme W. — Ueber die durch Insertio velamentosa funiculi umbilicalis bewirkten Totgeburten. Strassburg, 1905. 8°.

Brittlebank C. — Ueber Thioharnstoffcuprosalze. Strassburg, 1905. 8°.

Büchel H. — Ueber ein nicht holonomes System: Die Rollbewegung einer Kugel in einer Kugelschale. Gera, 1906. 8°.

Disser R. — Ueber Nabelschnurvorfall. Altkirch, 1905. 8°.

Donath K. — Tuberkulose und Rasse. Weissenfels, 1905. 8°.

Ecker O. — Ueber das Verhalten der $\alpha, \beta, \gamma, \delta$-ungesättigten Ketone bei der Reduktion. Strassburg, 1906. 8°.

Engelmann F. — Komplikation der Lungentuberkulose mit Schwangerschaft. Strassburg, 1906. 8°.

Erhard I. — Ueber Spasmotin und Clavin und ihre Bedeutung als wehenerregende Mittel in der Geburtshilfe. Strassburg, 1906. 8°.

François C. — Nierensteine beim Weibe und ihre Komplikation mit der Schwangerschaft. Strassburg, 1906. 8°.

Freyburger A. — Ueber Scalpirungen. Colmar, 1905. 8°.

Froelich R. — Ueber die Tuberkulose der Schädelknochen. Strassburg, 1 e 8.

Gent W. — Ueber das Vorkommen von Amidosäuren in Harn fiebernder Kranker, sowie im Harn Ikterischer. Strassburg, 1905. 8°.

Heimendinger A. — Beiträge zur pathologischen Anatomie der Kieferhöhle. Strassburg, 1906. 8°.

Herder M. — Ueber neue allgemeine Alkaloidreagentien und deren mikrochemische Verwendung. Strassburg, 1906. 8°.

Herkt K. — Ueber Knochenbrüche im Anschluss an infektiöse Osteomyelitis. Strassburg, 1906. 8°.

Hindenberg W. — Ueber in dyspygisches

Becken beim Neugeborenen mit Spina fissa. Strassburg, 1906. 8°.

Kalefeld F. — Ueber die Metreuryse in der Geburtshülfe (an der Hand von 77 Fällen der Kaiserl. Universitäts-Frauenklinik zu Strassburg i. Els.) Strassburg, 1906. 8°.

Kiefer C. L. — Ueber Strahlenkongruenzen zweiter Klasse fünfter und niedrigerer Ordnung. Strassburg, 1905. 8°.

Klein G. — Neue Fälle von Xeroderma pigmentosum. Strassburg, 1906. 8°.

Kröning B. — Ueber das Auftreten von Convulsionen im Verlaufe des Typhus abdominalis. Strassburg, 1906. 8°.

Kutscherow M. — Zur Kenntnis der Metallnitrosoverbindungen. Strassburg, 1906. 8°.

Landers H. — Ueber ein Aufspaltungsprodukt des Furfurnitroaethylens. Strassburg, 1905. 8°.

Lehmann E. — Ueber den Bau und die Anordnung der Gelenke der Gramineen. Strassburg, 1906. 8°.

Löwestein E. — Ein Fall von Brown-Séquardscher Halbseitenläsion komplizirt mit einseitiger Phrenicusverletzung und Pneumothorax. Stuttgart, 1905. 8°.

Ludwig A. — Beiträge zur Kenntnis der δ- und β-Anisallävulinsäure. Strassburg, 1905. 8°.

Madelung W. — Ueber Tetraphenyl-p-xylylen. Beiträge zur Kenntnis des Dimethylenchinons. Strassburg, 1905. 8°.

Mangelsdorf E. — Eine neue Abbildung des linearen Strahlencomplexes auf dem Punktraum. Strassburg, 1906. 8°.

May O. — Chemisch-pharmakognostische Untersuchung der Früchte von Sapindus Rarak DC. Strassburg, 1905. 8°.

Meisner W. — Ueber Endocarditis im Kindesalter. Prenzlau, 1906. 8°.

Meyer K. — Ueber die Diffusion in Gallerten. Braunschweige, 1905. 8°.

Meyer P. — Beweis eines von Euler entdeckten Satzes, betreffend die Bestimmung von Primzahlen. Strassburg, 1906. 8°.

Müller F. Th. — Die Eisenerzlagerstätten von Rothau und Framont im Breuschtal (Vogesen). Strassburg, 1905. 8°.

Ohse E. — Ein Fall von doppelseitigem Colobom der Oberlider mit Dermoiden der Corneo-Scleralgrenze: ein Beitrag zur Aetiologie dieser Missbildungen. Wiesbaden, 1905. 8°.

Paulsen J. — Die Appendicitis in ihren Beziehungen zur Oophoritis und Salpingitis. Strassburg, 1905. 8°.

Pfersdorff F. — Ein Fall von gonorrhoischer Erkrankung eines präputialen Ganges. Strassburg, 1905. 8°.

Plenkers A. — Zur Kenntnis der komplexen Quecksilberverbindungen. Strassburg, 1906. 8°.

Pudschies P. — Zur Kenntnis der Kupferammoniaksalze. Mühlhausen, s. c. 8°.

Rehfeld C. — Ueber Klassenbildung und Klassenzahl in algebraischen Funktionenkörpern. Strassburg, 1906. 8°.

Rose W. — Die Ueberführung von Zimmtaldehyd in Hydrozimmtsäure durch eine Verschiebung der Doppelbindung. Strassburg, 1906. 8°.

Runge H. — Ueber einen Fall von Xanthoma tuberosum multiplex. Strassburg, 1905. 8°.

Runge W. — Zur Aetiologie der Pityriasis rosea Gibert. Strassburg, 1906, 8°.

Schneider F. J. — Ueber einige Kondensationsprodukte der ortho-Phtalaldehyds. Strassburg, 1905. 8°.

Schneider P. — Die Lebenschancen der Kinder von künstlichen Frühgeburten und Kaiserschnitten. Strassburg, 1906. 8°.

Schroeder A. — Beiträge zur Kenntnis einiger ausländischen Fette und Oele. Strassburg, 1905. 8°.

Schultze W. — Beiträge zur Kenntnis des Harzöles. Strassburg, 1905, 8°.

Simmer A. — Ueber das Verhalten der Alkaloidsalze u. anderer organischer Substanzen zu den Lösungsmitteln der der Perforationsmethode, insbesondere Cloroform, sowie über Reduktionswirkungen der Alkaloide. Strassburg, 1906. 8°.

Vockerodt L. — Ueber die Entwickelung

von Thetaquotienten in unendliche Reihen. Braunschweig, 1905. 8°.

Weil S. — Ueber Atemregulation. Strassburg, 1906. 8°.

Weiss H. — Pharmakognostische und phytochemische Untersuchung der Rinde und der Früchte von Aegiceras majus G., mit besonderer Berucksichtigung des Saponins. Strassburg, 1906. 8°.

Wennagel E. — Ueber die Beziehungen zwischen Krankheitsdauer und Alter der Darmlaesionen bei Abdominaltyphus. Nach dem Material der Strassburger medizinischen Klinik. Strassburg, 1906. 8°.

Wennagel P. — Das Kernig'sche Symptom und seine Bedeutung für die Diagnose der Meningitis. Strassb., 1905. 8°.

Weygandt A. — Ueber die Umlagerungen der $\beta\ \gamma$ unges. α Hydroxysäuren in $\alpha\ \beta$ u. $\beta\ \gamma$ unges. Laktone. Ueber die Kondensation von α Ketonsäuren mit Aldehyden in saurer und alkalischer Lösung. Darmstadt, 1906. 8°.

Wohlwill F. — Der Kaliumgehalt des menschlichen Harns bei wechselnden Zirkulationsverhältnissen in der Niere. Leipzig, 1906. 8°.

Zimmermann W. — Klinische Beiträge zur Heilung kompletter Dammrisse. Strassburg, 1905. 8°.

Zschocke O. — Ueber postoperative, chronische, lokale Spasmen bei jungen Hunden. Strassburg, 1906. 8°.

M. E.